

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

PAR

PIERRE ORIOL

Ingénieur E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'HYDRAZINE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SOUTENUES LE 30 MARS 1963 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. R. PARIS, Président

MM. J. CUEILLERON, F. GAUME, Membres du Jury

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

PAR

PIERRE ORIOL

Ingénieur E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SYNTHESE DE L'HYDRAZINE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SOUTENUES LE 30 MARS 1963 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. R. PARIS, Président

MM. J. CUEILLERON, F. GAUME , Membres du Jury



Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD

Doyen

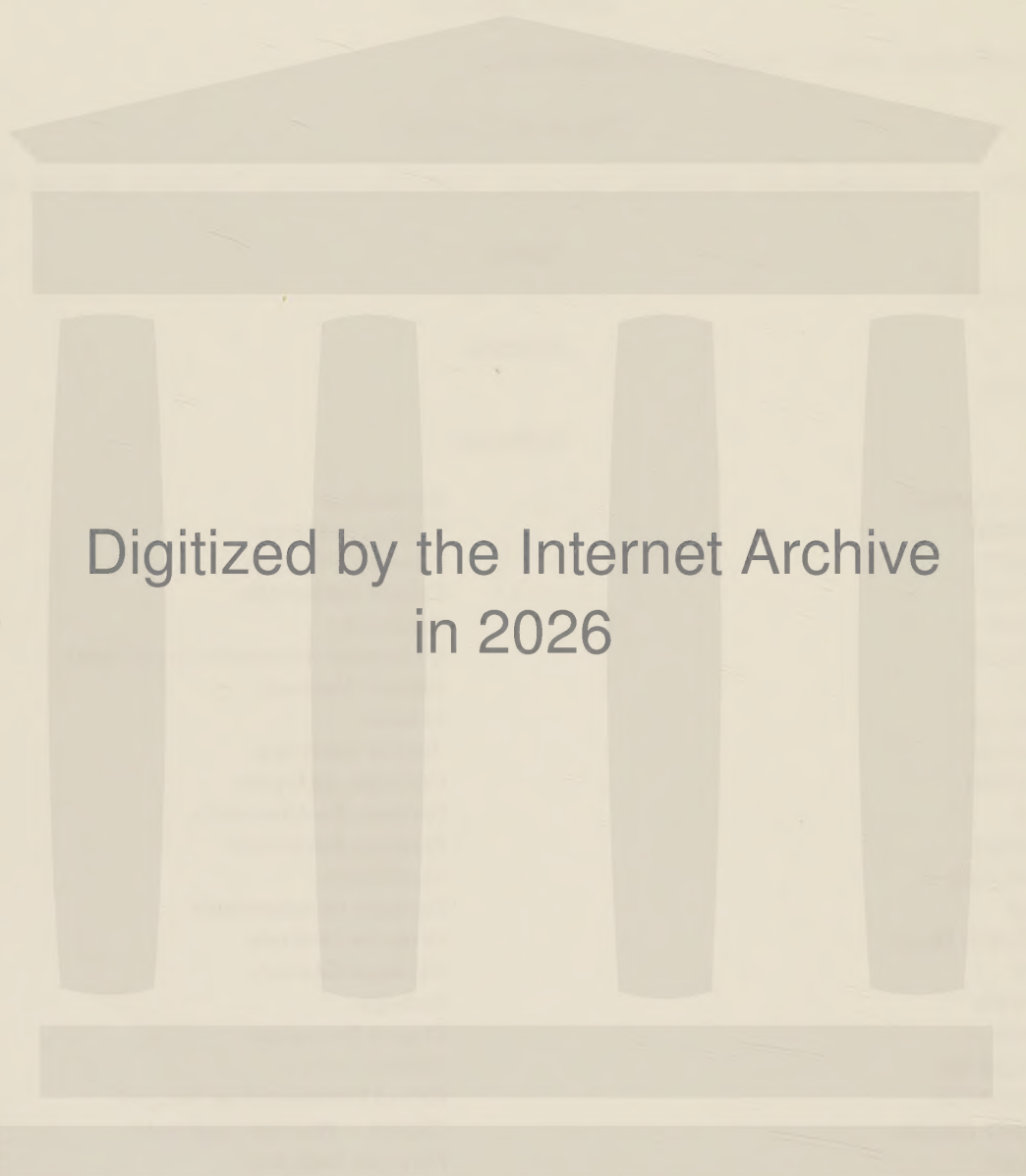
M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie - Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
VIRET	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie - Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BODIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554216_0034

TEICHNER
PAVANS de CECCATTY
DUFAY Maurice
MERLIN
FRAISSE

Chimie Industrielle
Zoologie
Physique de l'Atmosphère
Chimie analytique
Mathématiques

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME
PHILBERT
COHEN-ADAD
DEPRAZ
FERON
LAFORGUE
DAVID Louis
GAUTHIER Jean
LEGAY
UZAN
CHENEVOY

Physique
Physique nucléaire
Chimie
Physique nucléaire
Mathématiques
Physique
Géologie Générale
Chimie
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée

Maîtres de Conférences

Mlle MAITROT
MM. CHANEL
ASCH
GINET
MAURY
MICHEL
Mme ERICSON
GEVIN
PONASSE
MARTEL
CHERY
LEFEBVRE
d'INCAN
PERNET
Mlle GAUTHERON
BERGEON
MATHIEU
LUBET
DUCET
ERBEIA
DESCOTES
PICARD
LEMOIGNE

Physique
Psychophysiologie
Physique
Zoologie
Mathématiques
Minéralogie
Physique Générale
Géologie Générale
Mathématiques
Mécanique
Physique
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Chimie Biologique
Physique C. S. U.
Mécanique des Fluides
Physiologie
Biologie végétale
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique

Maître de Conférences-Adjoint

M. PIERRON

Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A Monsieur J. CUEILLERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage de profond respect et de vive gratitude.

A LA MEMOIRE DE MA MERE.

A MA FEMME.

A MON PERE.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur J. Cueilleron, à qui nous tenons à exprimer notre profonde gratitude pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués, et le bienveillant intérêt avec lequel il a guidé notre travail.

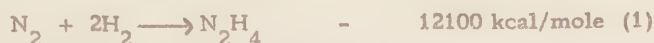
Nous présentons à Monsieur le Professeur R. Paris nos très vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury ; ainsi qu'à Monsieur le Professeur F. Gaume qui a bien voulu en faire partie.

Nos remerciements s'adressent aussi à Messieurs les Professeurs de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lyon, pour la formation qu'ils nous ont donnée, ainsi qu'à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique et à Monsieur le Directeur de l'Institut National des Sciences Appliquées dont l'aide matérielle a permis la réalisation de ce travail.

Que tous nos camarades des laboratoires trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

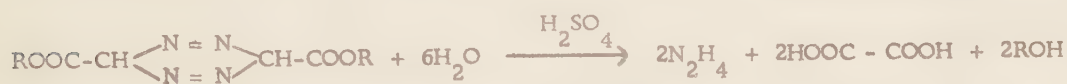
GENERALITES

L'hydrazine, de formule $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$, est, après l'ammoniac, le second et dernier terme d'une série de combinaisons minérales de l'azote et de l'hydrogène, de formule générale N_nH_{n+2} . C'est un composé très réactif, dont la formation à partir de ses éléments est endothermique.



Les homologues supérieurs de la série ne semblent pas exister bien que l'on connaisse certains de leurs dérivés organiques. La triazine, dont on a parfois soupçonné la formation (2), n'a jamais pu être isolée, et la tétrazine que l'on sait préparer avec un rendement acceptable par décomposition thermique de l'hydrazine anhydre et gazeux, suivie d'un refroidissement brutal (3) n'a qu'une existence éphémère à température ordinaire.

C'est un chimiste organicien, le Docteur Th. Curtius, qui le premier prépare l'hydrazine par action de l'acide sulfurique sur un ester de l'acide diazoacétique (4)

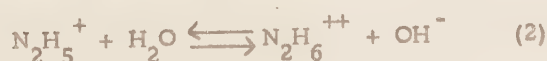
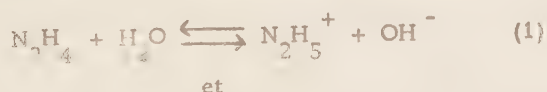


et décrit les principales propriétés des solutions aqueuses, et de quelques-uns des sels. En 1894 Lobry de Bruyn (5) parvint à isoler un produit presque pur en distillant l'hydrate $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur de la baryte anhydre.

Ces découvertes suscitèrent de nombreuses recherches et, au cours des années suivantes, d'autres modes de préparation, utilisant des méthodes et des réactifs de la chimie organique furent publiés, parmi lesquels la méthode de Schestakov (6) que nous avons étudiée et qui présente encore un grand intérêt.

Mais dès 1893 J. Thiele (7) pressentit la formation d'hydrazine par action de l'hypochlorite de sodium sur l'ammoniaque, et cette méthode de préparation après l'importante amélioration apportée par Raschig en 1907 (8) prit grâce à sa simplicité, une grande importance pratique.

A l'état anhydre, l'hydrazine est un liquide très hygroscopique et très corrosif vis à vis de nombreuses substances usuelles. Sa miscibilité est totale avec tous les solvants polaires. Les solutions aqueuses sont ionisées et présentent des propriétés basiques. Les constantes d'ionisation dans l'eau correspondent aux équilibres :

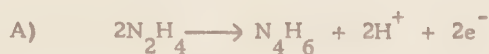


et ont respectivement pour valeur :

$$K_1 = 8,5 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad K_2 = 8,9 \cdot 10^{-16} \quad (9)$$

Les deux fonctions ne sont donc pas équivalentes et constituent un cas limite de la théorie de Bredig relative aux diamines aliphatiques.

Mais la grande originalité des propriétés chimiques de l'hydrazine est due au caractère réducteur de ses solutions. Bien que les produits des réactions soient très variés, il n'existe que deux mécanismes principaux pour l'oxydation de l'hydrazine : (10)



suivi de



forme en fonction du milieu et des conditions opératoires selon les mécanismes suivants :



L'hydrazine donne aussi de nombreux composés de coordination à 1, 2 ou 3 N_2H_4 avec les sels métalliques du type MX ou MX_2 , certains d'entre eux n'étant stables qu'à l'état anhydre, et à basse température.

Le réactif anhydre possède un moment dipolaire de $1,9^{+} 0,05$ Debyes à $18^{\circ} C$ (11) et une constante diélectrique de 51,7 unités à $25^{\circ} C$ (12). C'est donc un bon solvant ionisant, qui bien que d'emploi délicat, pourrait être utilisé pour des études de chimie en "solution non aqueuse".

Malgré l'intérêt suscité par sa découverte, et l'importance de ses propriétés, l'hydrazine est restée pendant longtemps un réactif de laboratoire. C'est son emploi ainsi que celui de ses dérivés comme carburant pour la propulsion à réaction, qui motiva sa fabrication à l'échelle industrielle, tandis que, parallèlement, le champ de ses applications devenait plus vaste. Aussi de nombreux chimistes s'efforcèrent d'adapter à sa préparation les techniques de la chimie industrielle moderne. Mais le nombre des méthodes de la chimie classique permettant de former une liaison N-N avec un bon rendement est très limité, aussi de nombreux procédés qui avaient paru intéressants, comme l'action de l'effluve électrique ont du être abandonnés.

La synthèse directe à partir du mélange $N_2 + 2H_2$ étant impossible (13), l'oxydation de l'ammoniac en présence, ou non, de catalyseur fut tentée, (14 - 15 - 16) de même que l'action de divers rayonnements (17 - 18 - 19) . Mais il semble que, pour l'instant du moins, les procédés anciens comme la synthèse de Raschig et le procédé à l'urée, pour lesquels on a adopté un appareillage moderne, gardent leur intérêt pour l'industrie.

CHAPITRE I

ETUDE DU PROCÉDE RASCHIG

I - Généralités

En 1907, Raschig, reprenant les expériences de Thiele, pour étudier l'action de l'hypochlorite de sodium sur l'ammoniaque, confirma la formation d'hydrazine.

Après avoir étudié l'influence de différents facteurs, tels que les concentrations, la température, il songea à modifier le milieu réactionnel. Il constata alors, que l'addition de certaines substances, apparemment sans action sur les réactifs, pouvait avoir une influence considérable sur le taux de formation de l'hydrazine. Les unes, comme la gomme ou la gélatine avaient une action favorable ; d'autres, au contraire, comme l'acétone, semblaient jouer un rôle néfaste. Bien que différentes hypothèses aient été avancées, il fallut attendre 1928 pour que l'explication rigoureuse de ce phénomène soit donnée par Bodenstein d'abord (20), puis par Möller (21).

Les études plus récentes ont continué à la meilleure connaissance, et à l'amélioration de ce procédé.

II - Etude sommaire du procédé Raschig

Raschig avait montré, dans sa première publication, que la synthèse de l'hydrazine ne se produit pas par oxydation directe de l'ammoniaque, mais résulte de la formation d'un composé intermédiaire, la chloramine de formule NH_2Cl . Et l'équation globale :



résulte des deux équations suivantes :



Il est donc nécessaire d'étudier séparément ces deux réactions, afin de pouvoir évaluer leur influence respective sur l'équation globale.

A/ Formation et propriétés de la chloramine

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la préparation de ce composé. Chapin (22) utilise l'action de l'eau de chlore diluée sur une solution ammoniacale, en outre, contenant des ions NH_4^+ , et constituant une solution tampon. Il a pu montrer que la réaction :



ne se produit, exclusivement, que si le pH du milieu réactionnel a une valeur supérieure à 8,15 unités.

On peut aussi faire passer du chlore dilué avec de l'azote dans de l'ammoniac liquéfié (23), ou bien opérer avec les mêmes réactifs en phase gazeuse (24).

Dans les deux cas la réaction :



se produit avec un rendement acceptable.

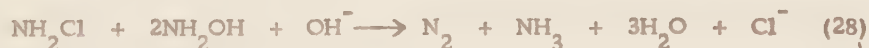
La préparation à partir d'ammoniac et d'hypochlorite de sodium, décrite par Raschig, est cependant la plus simple à mettre en oeuvre. Elle a été soigneusement étudiée (25) et est utilisable dans de nombreux cas. L. F. Audierth et R. A. Rowe (26) l'ont utilisée pour étudier la stabilité des solutions de chloramine. Ces deux auteurs, ont pu établir que le rendement de la préparation, à 0° C, est meilleur si on utilise un excès d'ammoniac, et si on ajoute au milieu réactionnel une certaine quantité de soude libre. Cependant, même à 0° C, ces réactifs réagissent avec la chloramine formée pour donner des réactions parasites, et diminuent de façon notable la stabilité, dans le temps, de ses solutions. On a, en effet, pu dénombrer un certain nombre de ces réactions parasites, parmi lesquelles, les suivantes paraissent être les plus importantes :



suivi de



l'hydroxylamine formée, instable en milieu alcalin, se décomposant ou réagissant avec la chloramine selon :



Par contre, le mécanisme de formation de la monochloramine n'a pas été étudié particulièrement.

De nombreux auteurs admettent les réactions suivantes :

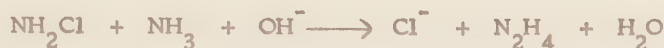


que nous avons vérifiées, et qui constituent un cas particulier de la préparation des monochloramines. En effet, Jorg (30) a pu préparer un grand nombre de chloramines organiques en faisant réagir le chlorhydrate de l'amine avec une solution d'hypochlorite de sodium dont la soude libre avait été préalablement neutralisée.

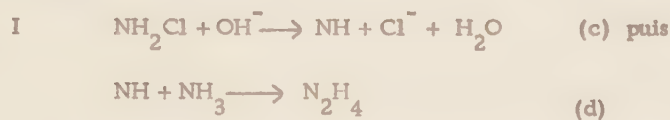
B/ Action de la chloramine sur l'ammoniaque en excès,

Synthèse de l'hydrazine.

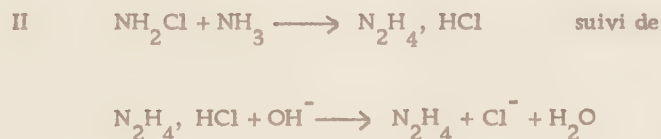
La chloramine réagit, en présence de soude, avec de l'ammoniaque en excès, pour former l'hydrazine. Cette réaction, qui est générale, et ne dépend pas du solvant, ne se produit toutefois pas dans l'éther, par suite de l'existence d'une association moléculaire entre éther et ammoniaque. Elle a une vitesse beaucoup plus faible que celle de formation de NH_2Cl que l'on peut presque considérer comme instantanée. Cependant l'équation globale :



ne fournit aucune indication sur le mécanisme. On peut en effet envisager les schémas suivants : (31)



l'équation (d) a déjà été observée (32), et les conditions théoriques sont très favorables. (13)



Ce mécanisme qui paraît plus logique au sens de la chimie classique est admis par de nombreux auteurs.

Quelles que soient les précautions prises, le rendement global de la synthèse est de l'ordre de 80 %. L'influence des différentes réactions parasites n'est donc pas négligeable. Cependant c'est en diminuant l'importance de la réaction :



qui détruit, en les faisant réagir, l'hydrazine qui se forme et la chloramine qui doit lui donner naissance, qu'un tel rendement est possible.

c) Les rôles respectifs de la gélatine et de la soude.

Les expériences de Thiele ne fournissaient qu'un rendement infime, et le grand intérêt de la méthode préconisée par Raschig, a été de montrer la nécessité d'ajouter au milieu réactionnel de la gélatine, afin que la réaction s'effectue normalement.

Ce phénomène a d'ailleurs été pendant longtemps mystérieux, car le fait que la gélatine peut réagir avec les hypochlorites pour donner des dérivés N-halogénés (33) ne semblait pas intervenir et Joyner avait montré qu'il n'existait pas de composé d'addition de la gélatine avec la chloramine (34) qui soit susceptible de supprimer la réaction parasite.

C'est Bodenstein, puis Möller qui ont fourni l'explication exacte. Ces deux auteurs ont obtenu de bons résultats en opérant sans gélatine, mais en utilisant des réactifs soigneusement purifiés, et un appareillage incorrodable et exempt d'impuretés. Ils ont remarqué, par contre, que l'addition de quantités infimes de sels de cuivre, ou de faibles quantités de sels de fer, empêchait la formation d'hydrazine. Cette action importante des sels de cuivre est due au fait qu'ils catalysent la réaction parasite qui s'effectue dans le milieu réactionnel entre la chloramine et l'hydrazine. Comme nous l'avons montré, les sels cuivriques sont réduits très facilement en sels cuivreux, dans les conditions opératoires de la synthèse (voir partie expérimentale), et les sels cuivreux sont oxydés instantanément par la chloramine.

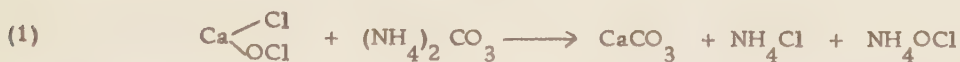
Or les amino-acides de la gélatine donnent, avec les sels cuivriques, des composés dont la structure est connue, et où le cuivre est sequestré (35). Le rôle de la gélatine est donc de retirer ce cation, qui existe à l'état d'impuretés dans les réactifs, du milieu réactionnel. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la formation de certains autres complexes du cuivre conduit aux mêmes résultats (36).

Il est aussi nécessaire d'ajouter à la préparation une certaine quantité de soude libre afin d'éviter la formation de chlorure d'ammonium, dont la présence semble nuire à la réaction (37), et aussi pour permettre la formation du complexe cuivrique de la gélatine qui n'est stable qu'à $\text{pH} > 11$ (38).

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Mécanisme de la préparation de la chloramine

Afin de vérifier le mécanisme proposé pour la formation de la chloramine, nous avons mis en jeu la réaction de double décomposition suivante * :



qui devrait nécessairement donner de l'hypochlorite d'ammonium, lequel est instable et se décompose en chloramine et eau. Nous avons donc préparé à froid une solution aqueuse de carbonate d'ammonium pur à 5 % et une solution de chlorure de chaux saturée, diluée deux fois au moment de l'utilisation. Ces deux solutions, après dosage et refroidissement à 0° C, étaient placées en quantité stoechiométrique, dans les deux ampoules à décanter A et A', puis ajoutées goutte à goutte à une solution tampon (borax - phosphate monosodique) placée dans le ballon B (Fig. 1). Le mélange était agité par un agitateur magnétique, et refroidi. Un léger courant d'azote entraînait la chloramine se trouvant à l'intérieur du ballon B, vers les absorbeurs b, contenant de l'eau glacée.

L'addition des réactifs étant terminée, le courant d'azote est légèrement augmenté, et le ballon B est réchauffé progressivement. L'opération est arrêtée quand le gaz obtenu à la sortie de l'appareil n'a plus d'action nette sur l'acide iodhydrique.

Le précipité de carbonate de calcium contenu dans le ballon B est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, puis soumis à l'analyse. Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique ; après neutralisation, l'oxalate de calcium est précipité par addition d'oxalate d'ammonium, séparé et lavé.

L'acide oxalique, libéré par un traitement à l'acide sulfurique, est ensuite dosé par manganimétrie.

Le calcul donne :



trouvé : $39,6 \pm 1 \%$

Dans les barboteurs, la présence de chloramine a été mise en évidence par les tests de Raschig . (27)

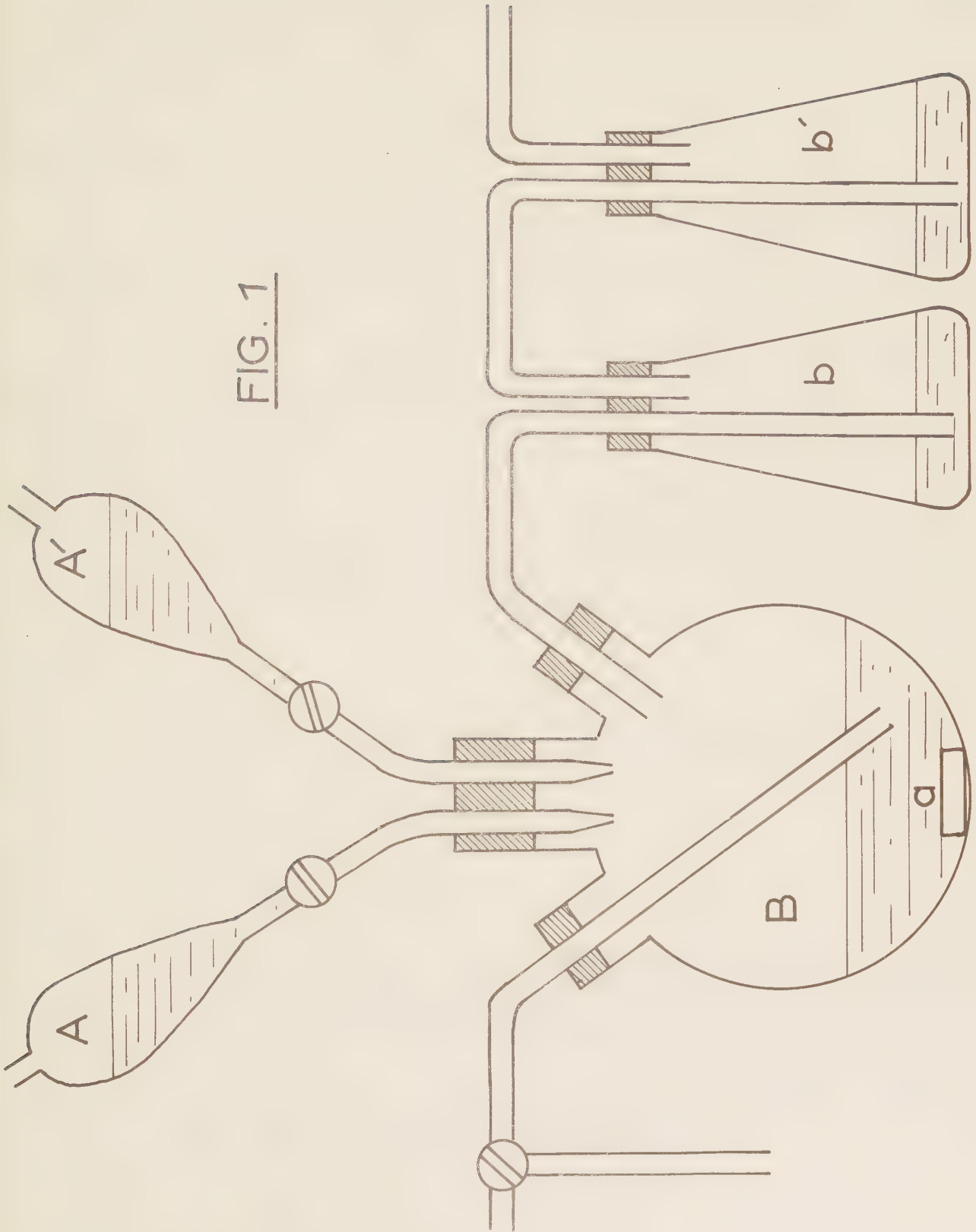
Le dosage de cette substance, par la méthode de Colton, Jones et Audrieth (39) (dosage de l'ammoniaque et de l'ion chlorure après traitement de la solution de chloramine par une solution de sulfite neutre de sodium) a donné des valeurs variant entre 30 et 40 % de la quantité théorique. Le rendement peut être considéré comme satisfaisant, étant donné la faible stabilité de la chloramine dont la formation s'accompagne localement d'un fort dégagement de chaleur, dû à la réaction 1. De plus, le liquide contenu dans le ballon et les eaux de lavage du précipité de CaCO_3 , contiennent une certaine quantité de substance oxydante qui pourrait être soit un hypochlorite, soit de la chloramine. On peut donc admettre l'existence de la réaction : $\text{NH}_4\text{ClO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

qui justifie l'hypothèse du mécanisme proposé pour la formation de la chloramine.

* Note : On convient généralement de représenter le chlorure de chaux par la formule qui rend bien compte de sa composition et de ses propriétés.



FIG. 1



II - Influence de différentes impuretés pouvant être éventuellement contenues dans les réactifs, sur le rendement en hydrazine.

1) Influence des Bromures

A/ Généralités

En remplaçant dans la synthèse de Raschig l'hypochlorite alcalin par de l'hypobromite de sodium, le mélange des réactifs donne lieu à un violent dégagement d'azote et d'ammoniac (21), car il n'est pas possible d'obtenir de la bromamine NH_2Br pure, quelles que soient les conditions opératoires.

Nous avons donc cherché à évaluer l'importance que pourrait avoir la présence éventuelle d'un composé du brome dans l'hypochlorite utilisé pour la synthèse de Raschig. En effet, l'équilibre $\text{Br}^- - \text{ClO}^-$ a été étudié par Job et Clarens (40), puis par Farkas, Lewin et Bloch (41) qui ont montré qu'il s'établissait dans le sens de la formation de l'hypobromite.

Cet essai nous a paru intéressant, car les eaux de Javel industrielles sont préparées à partir de chlore résiduel, donc impur, et pouvant éventuellement contenir des traces de brome.

Nous avons été amené à étudier une méthode de préparation qui fournisse des résultats suffisamment reproductibles, et à adopter une méthode de dosage simple et rapide.

B/ Mode de préparation

Après différents essais, nous avons obtenu de bons résultats en ajoutant 50 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium, additionnée ou non de bromure de potassium, au mélange suivant :

100 ml de NH_4OH 11 N

1,5 ml de NaOH 10,5 N

30 ml d'une suspension de gélatine à 5 % fraîchement préparée.

Le mélange des réactifs était effectué à 0° C, puis l'ensemble était porté à ébullition lente, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'ammoniaque ait été chassée (odeur ammoniacale faible). Nous avons constaté en effet, que si la durée de chauffage était trop prolongée, l'hydrate d'hydrazine pouvait commencer à distiller.

Ces conditions opératoires, quoique très sensiblement différentes de celles de la méthode industrielle, ont été choisies car elles fournissent des résultats très reproductibles.

C/ Dosage de l'hydrazine

Nous avons porté notre choix sur la méthode gravimétrique, basée sur la précipitation de la benzalazine, selon l'équation suivante :



qui est complète en milieu neutre ou très faiblement acide (42).

Après refroidissement, la préparation était donc neutralisée, en présence de rouge de méthyle, par une solution d'acide acétique (acide acétique glacial étendu à trois volumes) ; 1,4 ml de benzaldéhyde pur étaient ensuite ajoutés, en agitant violemment, et le mélange était abandonné pendant une nuit.

Le lendemain, le précipité était récupéré par filtration sur un creuset filtrant (porosité 4), lavé à l'eau distillée tiède, jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus de précipitation avec le nitrate d'argent en milieu nitrique, puis séché dans un dessiccateur à vide sulfurique pendant une nuit. La benzalazine était ensuite dissoute, après tarage du creuset plein, dans le moins possible d'éther éthylique, et après séchage pendant une heure à 50° C, le creuset était à nouveau taré vide.

De la solution étherée il était facile d'extraire la benzalazine, dont le point de fusion était de 93° C, et dont un échantillon a fourni l'analyse suivante :

	C	H	N
trouvé	80,8	6,02	13,36
calculé	80,82	5,8	13,34

D/ Résultats

Diverses préparations, effectuées avec une solution d'hypochlorite 0,271 N, ont fourni les résultats suivants :

KBr en %	Masse du précipité en g.	Rendement en %
0	1,01	71,6
0	1,035	73,4
0,1	0,985	70
0,1	1,05	74,4
1	1,00	70,9
1	1,058	75
1	1,050	74,4
10	0,836	59,3
10	0,823	58,3
10	0,891	63,2
10	0,890	63,1

E/ Conclusion

Les résultats précédents montrent clairement que les préparations contenant de fortes teneurs en bromure de potassium fournissent des rendements en hydrazine plus faibles. Mais cette influence est peu importante en regard des grosses quantités d'ions bromure mises en oeuvre ; aussi n'y a-t-il pas lieu de tenir compte de la présence éventuelle de traces de ce composé dans les hypochlorites.

2) Action de l'ion chlorate

A/ Généralités

L'ion chlorate est une des principales impuretés de l'eau de Javel, et ses propriétés oxydantes sont importantes. Le chlorate d'hydrazinium $N_2H_5ClO_3$, en particulier, est fusible à $80^\circ C$, mais explose à une température très légèrement supérieure (43). Or, dans les conditions de la synthèse, cette température est assez largement dépassée. Il nous a donc paru intéressant d'évaluer l'influence que pourrait avoir, sur les préparations, la présence de doses importantes de chlorate.

B/ Conditions opératoires

Nous avons utilisé sensiblement les mêmes conditions opératoires que précédemment, la solution d'hypochlorite étant simplement de titre un peu plus élevé (0,361 N au lieu de 0,271 N).

C/ Résultats

Afin d'obtenir des résultats parfaitement significatifs, nous avons fait un essai témoin, pour chaque préparation contenant du chlorate de sodium. Les masses de précipité sont celles que nous avons obtenues par double pesée, mais les deux derniers chiffres n'ont évidemment pas une grande valeur significative. Les différentes valeurs ont été groupées sous forme de tableaux, qui rendent compte des conditions expérimentales.

1° Préparations contenant 0,5 % de chlorate de sodium

$NaClO_3$	NH_4OH	gélatine	ClO^-	$NaOH$	poids de benzalazine
	11 N	5 %	0,361 N	0,5 N	
0	100 ml	30 ml	50 ml	2 ml	1,4016
"	"	"	"	"	1,4031
"	"	"	"	"	1,3710
0,5 %	"	"	"	"	1,4000
"	"	"	"	"	1,3936
"	"	"	"	"	1,3883
"	"	"	"	"	1,4118

2° Préparation contenant 1 % de chlorate de sodium

NaClO ₃	NH ₄ OH 11 N	gélatine 5 %	NaClO 0,361 N	NaOH 10,5 N	benzaldéhyde	poids de benzalazine
0	100 ml	30 ml	50 ml	2 ml	1,8 ml	1,3976
"	"	"	"	"	"	1,4085
"	"	"	"	"	"	1,4044
"	"	"	"	"	"	1,4122
1 %	"	"	"	"	"	1,4038
1 %	"	"	"	"	"	1,4108
"	"	"	"	"	"	1,4138
"	"	"	"	"	"	1,4070

3° Préparations contenant 0,5 g de chlorate de sodium, mais dans lesquelles l'hydrazine a été dosée après acidification (par 10 cc de H₂SO₄ 12 N), concentration, puis évaporation.

NaClO ₃	NH ₄ OH 11 N	gélatine 5 %	NaClO 0,361 N	NaOH 10,5 N	benzaldéhyde	poids de benzalazine
0	100 ml	31 ml	50 ml	2 ml	1,8 ml	1,3972
"	"	"	"	"	"	1,4190
"	"	"	"	"	"	1,4042
"	"	"	"	"	"	1,3867
0,5 g	"	"	"	"	"	0,0610
"	"	"	"	"	"	0,0721
"	"	"	"	"	"	0,1770
"	"	"	"	"	"	0,1760

4° Etude des résultats à l'aide du calcul statistique

a) Essais témoins

$$\bar{x} = 1,4005. \text{ l'écart type est } \sigma = 128,6 \cdot 10^{-4}$$

l'écart moyen $\sigma_m = 39 \cdot 10^{-4}$. La valeur de t (Table de Fischer) pour n = 11 et P = 0,05 est 2,228, d'où :

$$x = \bar{x} \pm \sigma_m t = 1,4005 \pm 0,0087$$

soit

$$1,3918 < x < 1,4092$$

et un rendement moyen de 74,6 %

b) Préparations contenant 0,5 % de chlorate

$$\bar{x} = 1,3984$$

$$\sigma_m = 50,6 \cdot 10^{-4}$$

$$t = 3,182$$

pour $n = 4$ et $P = 0,05$

soit $x = 1,3984 \pm 0,0161$ et $1,3823 < x < 1,4145$

soit un rendement moyen de 74,5 %.

c) Préparations contenant 1 % de chlorate

$$x = 1,4088$$

$$\sigma_m = 21,8 \cdot 10^{-4}$$

$$t = 3,182$$

soit $1,4018 < x < 1,4158$ soit un rendement moyen de 75 %.

On peut remarquer que les moyennes arithmétiques sont respectivement : 1,4005 pour a) -

1,3984 pour b) -

1,4088 pour c) -

D/ Interprétation des résultats

De l'examen de ces différents résultats, il ressort que la présence de chlorate n'a pas d'action néfaste sur la formation d'hydrazine. Il en est de même pour la séparation lorsque celle-ci est effectuée en milieu neutre ou faiblement acide. Par contre, si la solution devient fortement acide, ce qui est le cas des procédés industriels où l'on sépare l'hydrazine sous forme de sulfate N_2H_4 , H_2SO_4 insoluble, le chlorate intervient par ses propriétés oxydantes, et son action est très défavorable et difficile à évaluer.

3) Action des sels cuivriques sur l'hydrazine en milieu alcalin

A/ Généralités

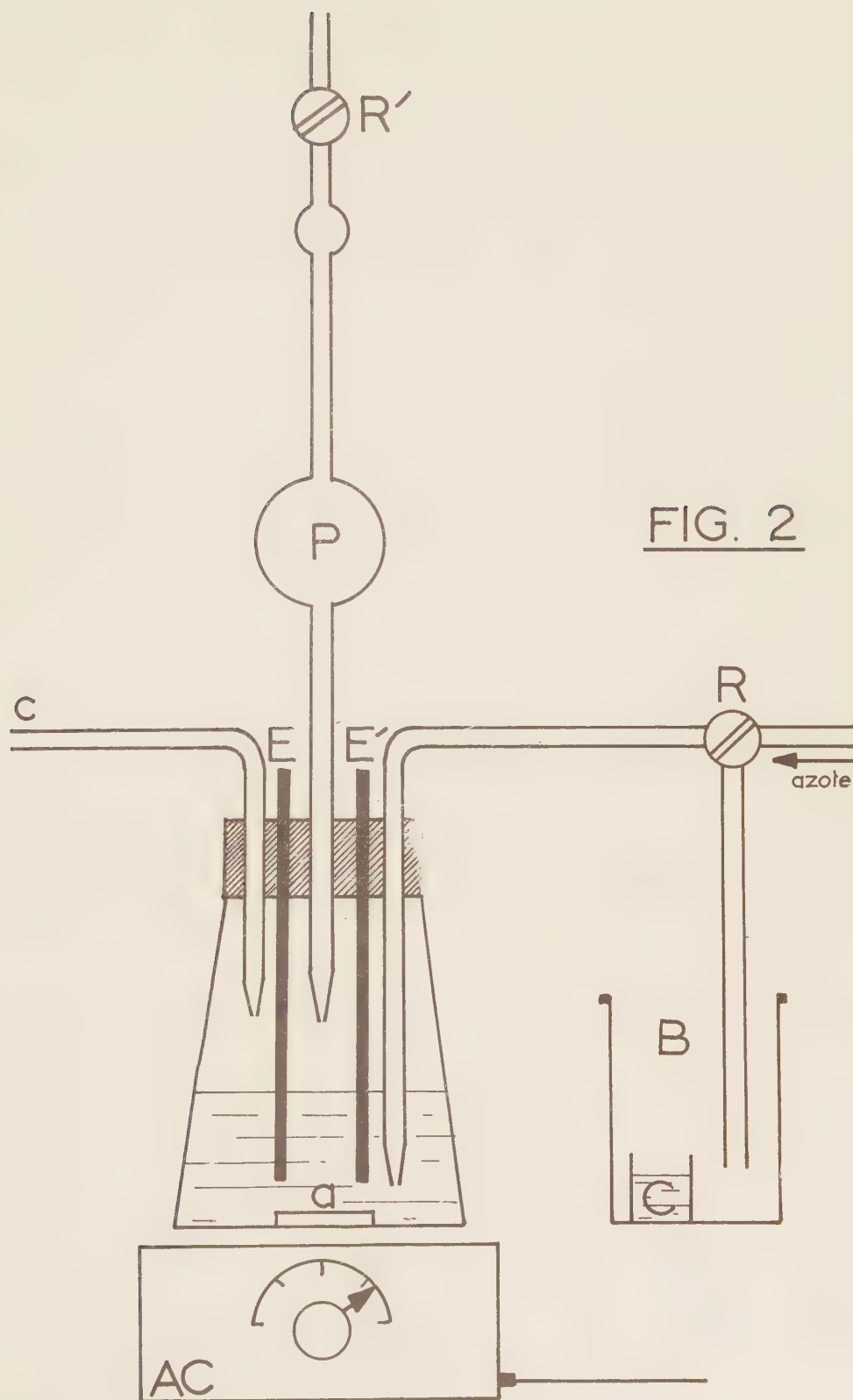
L'hydrazine réagit avec les sels cuivriques, et les transforme en sels cuivreux. Cette réaction s'effectue très bien en milieu neutre ou acide (44 - 45) de même qu'en milieu alcalin (46 - 47).

Aussi avons nous trouvé intéressant de chercher si cette même réaction était vérifiée dans les conditions de la synthèse de Raschig.

Dans ce but nous avons étudié la réaction du sulfate de cuivre sur le chlorhydrate d'hydrazine en suivant son évolution par photolorimétrie et par potentiométrie.

B/ Etude expérimentale

Nous avons utilisé une solution de sulfate de cuivre préparée par dissolution de 5 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ RP dans un litre d'ammoniaque et une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydrazine, qui, titrée avec une solution d'iodate de potassium, contenait $4,777 \cdot 10^{-2}$ moles/ litre. Les manipulations étaient effectuées avec



l'appareil représenté par la figure 2, complété par :

- un millivoltmètre enregistreur, pour les mesures potentiométriques.
- un photocalorimètre du type "Meunier".

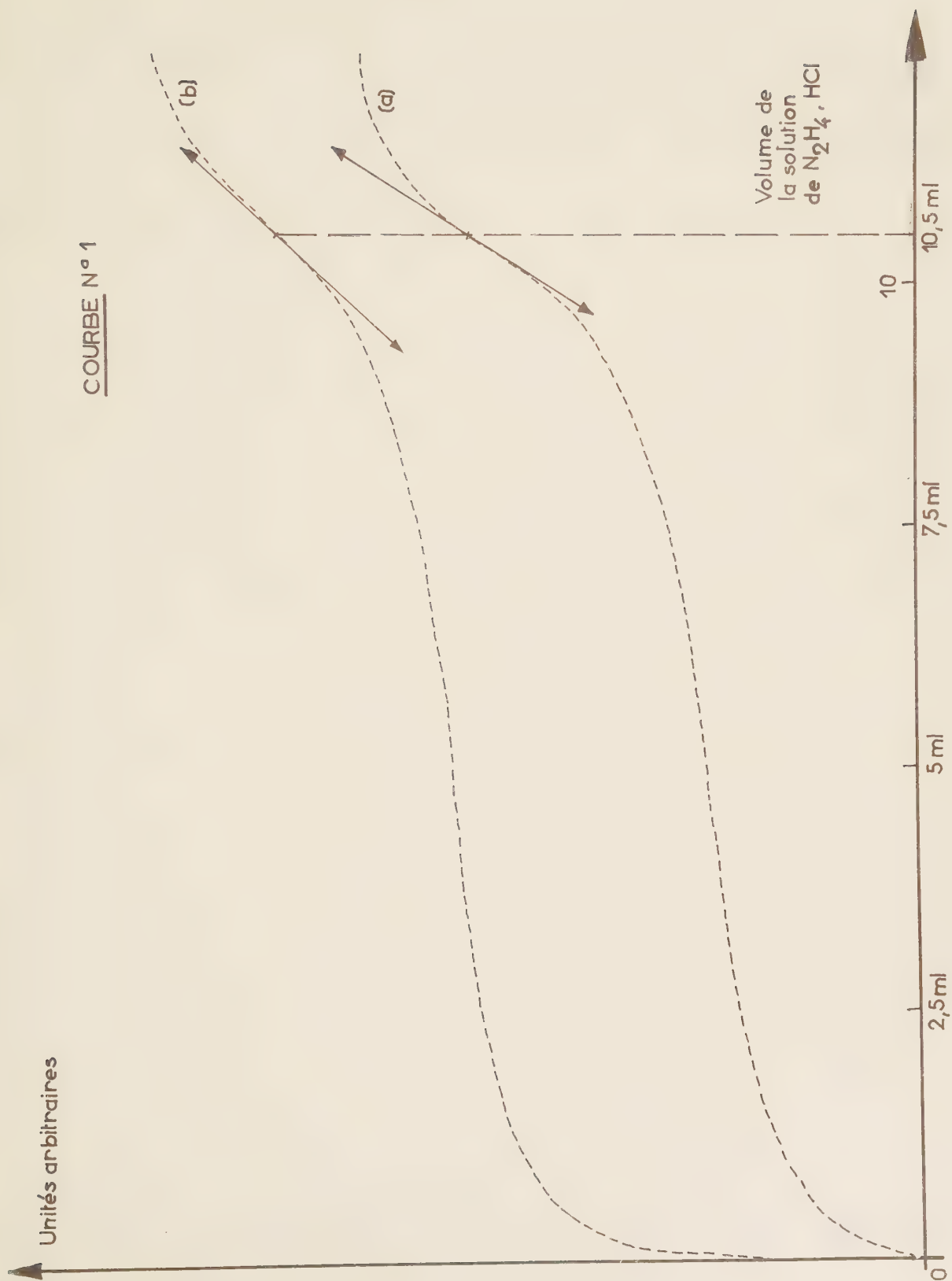
100 ml de la solution de sulfate de cuivre étaient placées dans un erlenmeyer de 250 ml, puis la solution était agitée et maintenue à très légère ébullition, en atmosphère d'azote, par un agitateur chauffant AC. La solution de chlorhydrate d'hydrazine, contenue dans une burette automatique, était introduite goutte à goutte par le capillaire C, pendant un temps donné, mesuré au chronomètre. Les deux électrodes E (aluminium) et E' (calomel) permettaient de suivre la réaction par potentiométrie. Les courbes utilisables, étant celles qui correspondent à un volume écoulé supérieur au volume calculé (courbe n° 1). L'addition de N_2H_4 , HCl terminée, la solution était abandonnée, en atmosphère d'azote, pour refroidissement jusqu'à température ordinaire. La pipette P étant ensuite amenée au contact du mélange, pour être remplie partiellement. R' étant fermé, la manoeuvre du robinet R permettait de maintenir un courant d'azote dans le bécber B, contenant la cuve C du photocalorimètre. Cette cuve était ensuite remplie à l'aide de la pipette F, fermée par un bouchon de caoutchouc, puis placée dans le photocalorimètre pour la mesure. La même manipulation a été effectuée pour la détermination de chacun des points.

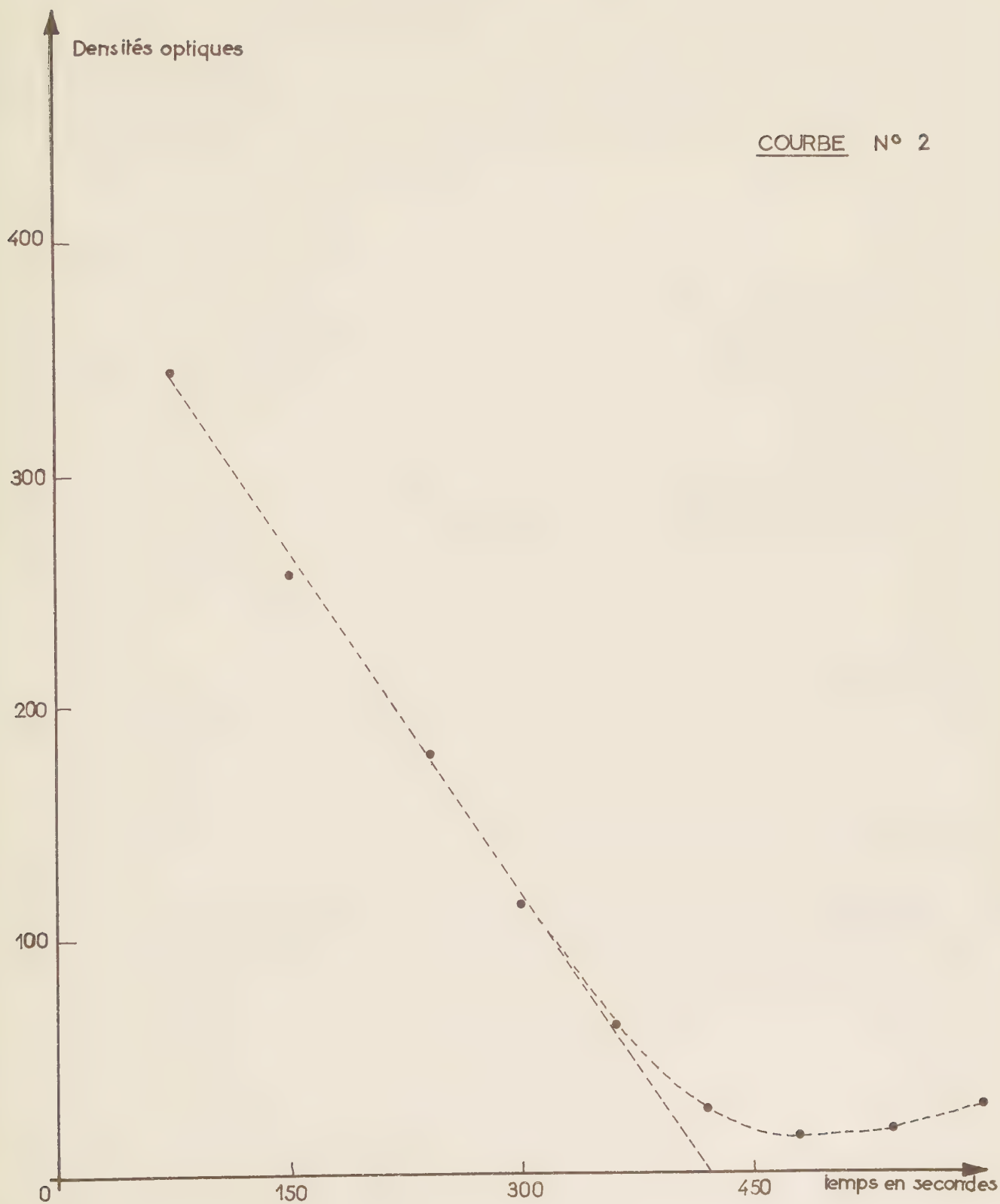
C/ Résultats

L'étalonnage de la burette automatique avait montré, que son fonctionnement pendant 6 minutes 44 secondes correspondait à un volume écoulé de 10 ml, et à une longueur de déroulement de papier dans le millivoltmètre enregistreur de 202 millimètres.

Le photocalorimètre avait été réglé préalablement à la valeur 0 pour une solution d'ammoniaque 11 N. Le temps 0 étant le début de l'introduction de N_2H_4 , on obtient les chiffres suivants : (courbe n°2)

temps en s	densité optique	volume écoulé en ml
75	345	1,85
150	258,5	3,71
240	180	5,94
300	113,5	7,42
360	63	8,91
420	27,5	10,39
425	calculé	10,5
480	16,5	11,88
540	19	13,36
600	29,5	14,85





Ces résultats montrent que, la réaction étant sensiblement terminée, les valeurs de la densité optique augmentent. Ce phénomène curieux semble s'expliquer par le fait qu'il apparait à ce moment dans la solution de minuscules flocons brun clair, très difficiles à recueillir en raison de leur volume, et insolubles dans l'acide chlorhydrique. Il peut donc s'agir, soit d'une impureté du sulfate de cuivre utilisé, ce qui paraît peu probable, soit de la dismutation des sels cuivreux, selon l'équation :



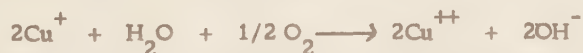
qui a déjà été observée en d'autres circonstances (49).

L'extrapolation de la droite passant par les premiers points, indique que la densité optique nulle devrait être atteinte au bout de 425 secondes de fonctionnement de la burette automatique, ce qui correspondrait à un volume écoulé de 10,5 ml. La mesure de l'abscisse du point d'inflexion sur les courbes obtenues par potentiométrie est de 212 mm, ce qui correspond à un volume écoulé de 10,49 ml pendant le temps de déroulement de cette longueur de papier.

Si l'on admet comme résultat moyen la valeur 10,5 ml de solution de chlorhydrate d'hydrazine $4,777 \cdot 10^{-2}$ M, le calcul montre que la réaction est terminée lorsque 3,99 moles de sulfate de cuivre ont réagi avec une mole de chlorhydrate d'hydrazine. On peut donc admettre, aux erreurs d'expériences près :



Cependant, comme les sels cuivreux sont extrêmement instables, la solution que nous avons obtenue bleuit presque instantanément en présence d'air et la réaction :

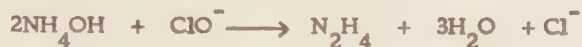


se produit très facilement. L'action de la chloramine paraît encore plus rapide, et s'accompagne d'un dégagement gazeux.

Il semble donc logique d'admettre que le cuivre fonctionne comme catalyseur négatif dans la synthèse de Raschig, en oxydant l'hydrazine lorsqu'il est à l'état cuivrique, et en réduisant la chloramine lorsqu'il se trouve à l'état cuivreux.

PREPARATION DE L'HYDRAZINE A PARTIR DU N-CHLOROPHTALIMIDEIntroduction

Cette étude nous a été suggérée par l'examen théorique du procédé de Raschig. Il a en effet été démontré pour ce procédé que l'équation globale :



correspond à la formation intermédiaire de chloramine selon l'équation :



la chloramine formée réagissant sur l'ammoniaque en excès pour donner l'hydrazine. Mais la chloramine est un composé peu stable, et possédant vis à vis de N_2H_4 des propriétés oxydantes marquées. Aussi avons-nous cherché dans quelle mesure il était possible de lui substituer un amide chloré comme le N-chlorophthalimide $\text{Ar} \left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right] \text{N-Cl}$, qui est un composé réactif, mais peu stable.

Préparation du N-chlorophthalimide

Nous avons utilisé la méthode indiquée par Bredt et Hof (48) qui peut être, selon les auteurs, schématisée par les deux équations suivantes :



Dans une première étape la phthalimide dont l'hydrogène de la fonction imide est acide, est dissoute par petites quantités dans un léger excès d'une solution diluée de soude ou de potasse. Le liquide obtenu est ensuite ajouté goutte à goutte à de l'eau de chlore à basse température (8° C environ) maintenue à saturation. Le chlorophthalimide formé est insoluble et peut être récupéré par filtration sur un Büchner. Pour que le rendement soit bon, le produit ne doit pas être lavé, ni trop essoré. Le séchage doit être effectué en étendant le produit en couches minces sur des assiettes en porcelaine poreuse, et en l'abandonnant à l'air. Dans l'espoir de gagner du temps, nous avons essayé, sans succès, toutes les autres méthodes de séchage classique ; dans chacun des cas le produit perdait du chlore en se décomposant.

Dosage du N-chlorophthalimide

Le produit obtenu par les opérations précédentes est impur. Le produit pur, dont le point de fusion est de 183° C, peut être obtenu après plusieurs cristallisations dans le benzène. Nous avons dosé le chlore total (chlorophthalimide + NaCl) par la méthode de Baubigny et Chavanne. Cette méthode consiste en la destruction de la substance organique chlorée par le mélange sulfo-chromique, le chlore libéré étant recueilli dans une solution contenant de l'arsénite de sodium, puis dosé par argentimétrie après passage en milieu nitrique.

Pour le dosage de l'azote, nous avons utilisé la méthode classique de Kjeldahl. Par cette méthode, la substance organique azotée est oxydée par le mélange : H_2SO_4 concentré, K_2SO_4 , 7CuSO_4 . L'azote donne du sulfate d'ammonium, qui, traité par de la soude en excès, libère de l'ammoniaque que l'on peut doser par volumétrie.

Nous avons constaté que le produit considéré comme sec, et n'ayant pas subi de cristallisation, contient en moyenne 70 % de N-chlorophthalimide, 25 % de phthalimide, et d'autres impuretés, surtout de l'eau. Afin de vérifier nos opérations de préparation, et pour pouvoir utiliser le produit préparé sans purification ultérieure, nous avons dû doser le chlore du N-chlorophthalimide, c'est à dire le chlore actif.

La méthode générale pour le dosage du chlore actif d'un produit soluble dans l'eau, est basée sur un traitement par l'acide iodhydrique qui libère quantitativement de l'iode. On peut ensuite doser l'iode formé par le thiosulfate de sodium selon l'équation :



Mais le N-chlorophthalimide est très peu soluble dans l'eau, aussi avons nous cherché d'abord à obtenir une solution homogène. A ce propos nous avons fait les constatations suivantes :

a) Après mise en suspension dans l'eau, pendant un temps assez long, du N-chlorophthalimide sec, il n'est possible de retrouver dans le filtrat, sous forme de chlore actif, que 60 % environ de la quantité de chlore donnée par la méthode de Baubigny et Chavanne. Ce traitement est donc insuffisant pour être applicable à un dosage.

b) Après dissolution complète du N-chlorophthalimide sec dans de la soude diluée, puis passage en milieu acide, le dosage du chlore actif donne, par rapport à la méthode de Baubigny et Chavanne, des résultats encore trop faibles. De plus, la dissolution à température ordinaire est lente, et, à chaud, les résultats des dosages sont moins bons.

c) Ayant constaté la solubilité de notre N-chlorophthalimide dans l'acétone, nous avons été conduits à la méthode de dosage suivante :

Dans un erlenmeyer de 250 ml, 0,2 g environ de N-chlorophthalimide sont dissous dans 5 ml d'acétone RP. On mélange rapidement à cette solution, une solution d'acide iodhydrique préparée par dissolution dans 30 ml d'eau de 0,5 g de iodure de potassium et de 3 ml d'acide acétique glacial. On titre immédiatement par l'hyposulfite de sodium N/10. La fin du dosage étant indiquée par la décoloration du complexe iode-empois d'amidon. La nécessité d'opérer rapidement s'explique par le fait que le N-chlorophthalimide et l'iode peuvent réagir, quoique lentement, sur l'acétone. Pour effectuer les calculs, on doit admettre la formation d'une molécule d'iode I_2 pour un atome de chlore provenant du N-chlorophthalimide. Ce qui implique le mécanisme suivant valable en milieu acide :



L'iode libéré étant réduit par l'hyposulfite au cours du dosage selon l'équation classique :



Les résultats obtenus par cette méthode sont parfaitement reproductibles avec le même échantillon de chlorophthalimide pulvérulent et homogène ; mais ils sont très légèrement inférieurs à ceux donnés par la méthode de Baubigny et Chavanne. En effet le volumineux précipité de N-chlorophthalimide absorbe lors de sa préparation un peu de chlorure de sodium qui se forme en même temps que lui, et qu'il n'est pas possible d'éliminer par lavage. La méthode de Baubigny et Chavanne donne un résultat pour le chlore total.

Les résultats suivants, correspondant aux premières préparations de N-chlorophthalimide, à faible teneur en chlore, illustrent cette remarque.

Mélange	% de chlore total (Baubigny et Chavanne)	% de chlore actif (dosage par l'iode)
1	8,17	8,1
2	8,21	8,16
3	4,95	4,95

Malgré la présence de chlorure de sodium, la précision des résultats est supérieure à 1 %.

Etude du mécanisme de la synthèse de l'hydrazine à partir du N-chlorophthalimide

A/ Mise en évidence de la formation d'hydrazine

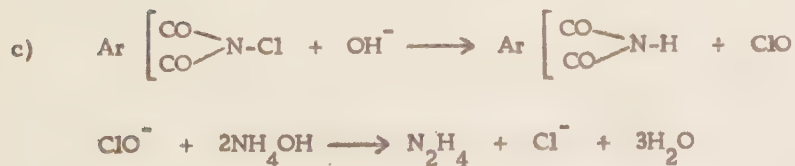
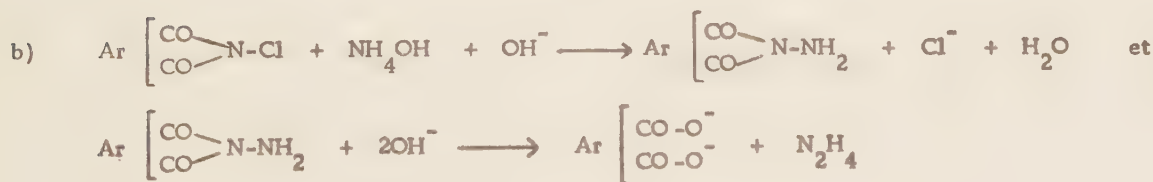
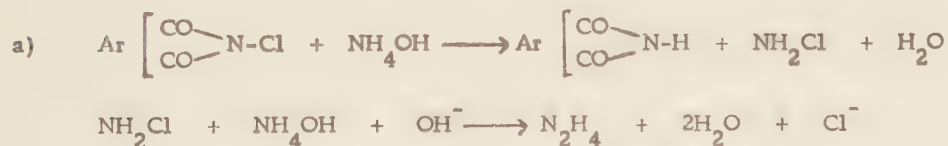
Avant d'entreprendre ce travail, nous avons décelé la formation d'hydrazine par action du N-chlorophthalimide sur l'ammoniac, en présence de soude et de gélatine, à l'aide des critères suivants :

- a) Propriétés réductrices de la solution sur le permanganate de potassium en milieu acide (49).
- b) Coloration nette et caractéristique avec le réactif de Pesz et Petit (p diméthylaminobenzaldéhyde) (50).
- c) Formation d'aldazine avec le benzaldéhyde en solution diluée et faiblement acide (51).

Mais ces essais n'étaient pas quantitatifs, et nous avons cherché à déterminer l'influence des différents facteurs sur le rendement en hydrazine. Pour cela il fallait avoir une idée précise du mécanisme de la réaction.

B/ Mécanisme de la réaction

Théoriquement il existe trois possibilités :



Or par action du N-chlorophthalimide sur l'ammoniac liquide ou en solution acétonique, nous avons constaté que la réaction :



s'effectuait avec un bon rendement, alors que la formation d'hydrazine ne pouvait être mise en évidence.

Le N-aminophthalimide formé, purifié par plusieurs recristallisations successives dans l'acide acétique, a été caractérisé par son point de fusion et par sa teneur en azote : (46)

F = 235°C

% N₂

trouvé : 17,10

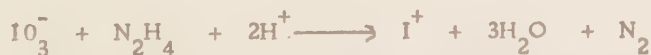
calculé : 17,28

Dans ces conditions, bien que le mode opératoire soit différent, il semble qu'on puisse admettre que le mécanisme a) soit peu probable. De même, il faut éliminer le mécanisme b) puisque de nombreuses expériences ont confirmé les observations de D. Radulescu et V. Georgescu (52) selon lesquelles le N-aminophthalimide soumis à l'hydrolyse acide ou basique ne libère pas d'hydrazine. Cette propriété serait due à l'isomérisation du N-aminophthalimide qui se transformerait en d'autres formes plus stables.

Enfin en milieu alcalin comme en milieu acide, le N-chlorophthalimide libère assez facilement son chlore (cf. dosage du N-chlorophthalimide), un atome de chlore du N-chlorophthalimide correspondant à deux normalités oxydantes mises en évidence par dosage. Ces trois faits nous ont paru suffisants pour justifier le choix du troisième mécanisme proposé ci-dessus, le chlorophthalimide ne se substituant pas à la chloramine, mais formant, progressivement, par hydrolyse en milieu alcalin, de l'hypochlorite de sodium.

Dosage de l'hydrazine

La méthode volumétrique imaginée par Andrews (53) et adaptée par Jamieson (54) au dosage de l'hydrazine, a été utilisée. Cette méthode fait appel aux propriétés oxydantes de l'iodate de potassium en solution aqueuse. Le dosage donne de bons résultats, mais est très délicat à mettre en oeuvre. Il s'effectue en milieu chlorhydrique 6N, et l'équation globale est la suivante :



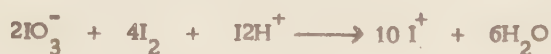
Cependant il y a plusieurs étapes. En effet l'iodate oxyde d'abord l'hydrazine suivant l'équation :



c'est ensuite l'iodure qui est oxydé selon :



et l'iode formé colore en violet une mince couche d'un solvant organique non miscible au milieu réactionnel (benzène ou tétrachlorure de carbone). En continuant l'addition d'iodate, l'iode est oxydé à son tour, et transformé en chlorure d'iode ICl , et lorsque l'équation :



est complète, la coloration violette a disparu, et le dosage est éterné.

Nous avons vérifié que les produits secondaires de la réaction, comme le phthalimide, n'avaient pas d'influence sur le résultat du dosage, en ajoutant des quantités croissantes de ces produits, avant titrage, à des prises d'une solution aqueuse d'hydrazine.

Préparation et dosage de l'hydrazine

Les premières préparations nous ont montré que l'ordre d'addition des réactifs avait une grosse importance. C'est en définitive le mélange de deux solutions, l'une contenant le N-chlorophthalimide dispersé dans la suspension aqueuse de gélatine et l'autre contenant la soude et l'ammoniaque, qui nous a donné les résultats les plus reproductibles. L'écart de rendement entre deux préparations identiques étant de l'ordre de grandeur de l'erreur systématique (environ 1 %) donnée par un calcul d'erreur.

Après agitation, le mélange réactionnel préparé suivant le mode opératoire exposé plus loin était abandonné pendant un temps déterminé ; la réaction était ensuite arrêtée par dilution dans une fiole jaugée de 500 ml, puis, deux prélèvements étaient ensuite dosés. Dans le cas de résultats différents, la moyenne des deux résultats a été utilisée lorsque la différence était inférieure à l'erreur systématique.

Résultats

Les résultats obtenus se divisent en trois groupes :

- les essais préliminaires.
- l'étude du rendement en hydrazine en fonction de la teneur en soude et en ammoniaque, après un temps de réaction de 24 heures, à température ordinaire.
- étude du rendement en fonction de la teneur en soude après un temps de réaction de 15 minutes à l'ébullition.

Les essais préliminaires ont montré, l'avantage qu'il y avait à effectuer cette réaction en présence de gélatine.

A/ Etude du rendement en fonction du temps

Cette étude effectuée à température ordinaire pour le mélange dans les proportions suivantes :
 chlore actif : un atome-gramme ; soude 10,5 N : 8 moles ; ammoniacque 11 N : 150 moles ;
 a conduit aux résultats suivants : (les volumes des solutions de réactifs, variables suivant les essais, étaient calculés
 par rapport au chlore actif contenu dans 5 g de N-chlorophtalimide technique. Le volume de gélatine était aussi
 déterminé de telle façon que le volume total en contienne 0,25 %).

temps	rendement en %	
5h	29,7	
9h20mn	29,8	
17h	30,25	Courbe n° 3
24h	30,8	
30h30mn	31	

Ceci montre que la réaction, assez rapide au cours des premières heures, se poursuit ensuite avec une vitesse
 très faible.

B/ Influence de la teneur en soude dans le mélange réactionnel

Cette étude a montré qu'il existe un rapport entre la concentration de soude et le temps de
 réaction à température ordinaire.

Si on appelle R le nombre de moles de NaOH par atome-gramme de chlore actif ; le nombre
 de moles de NH_4OH 11N étant 125 :

R Rendement en %

Courbe n° 4, temps : 1 h 15 mn

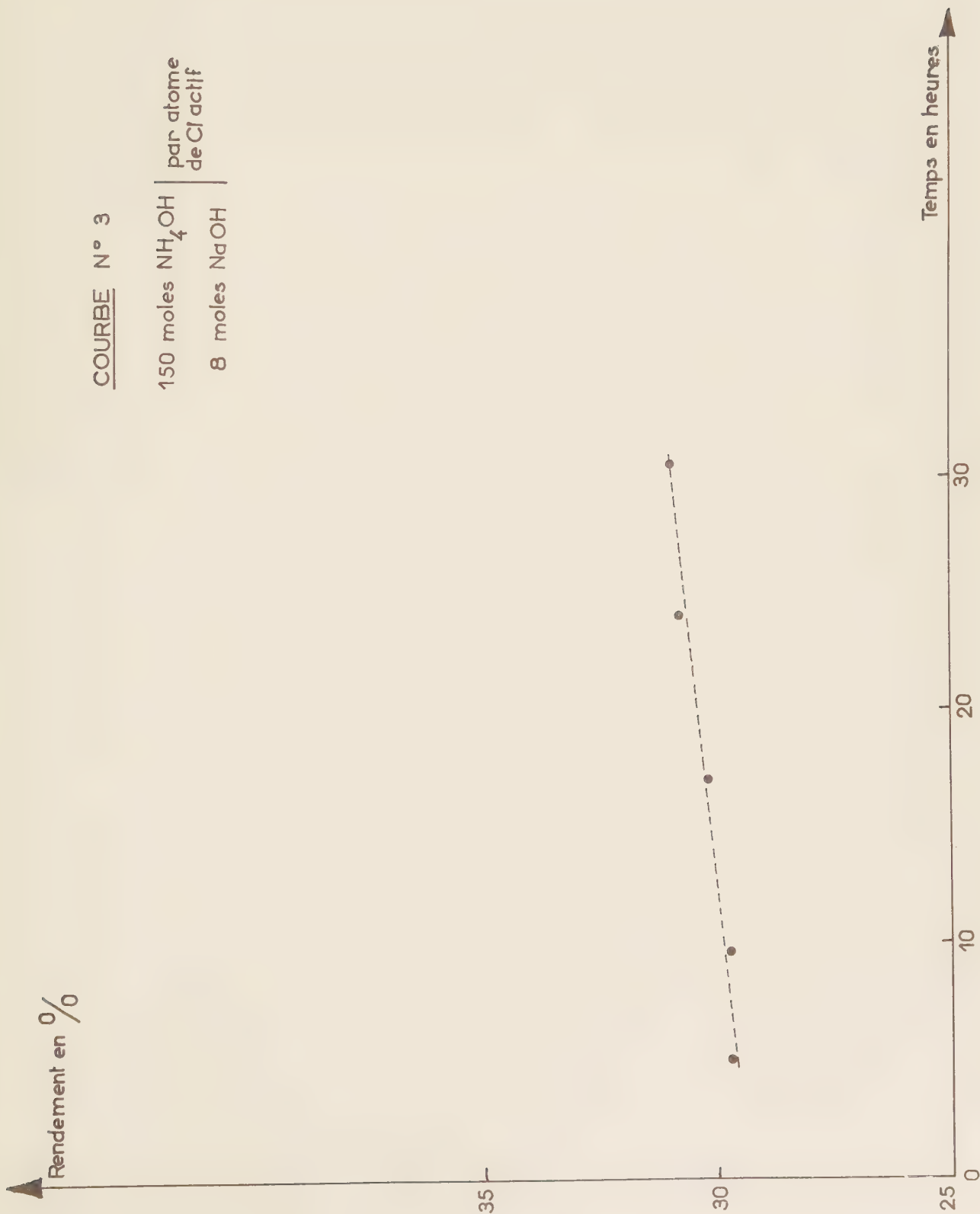
16	28
21	37,5
26	44
30	42,25
33	42,9

Courbe n° 5, temps : 24 h

3,83	20,3
7,65	30,3
12,63	38,5
19,13	43,25
24,57	45,7
27,5	44,55

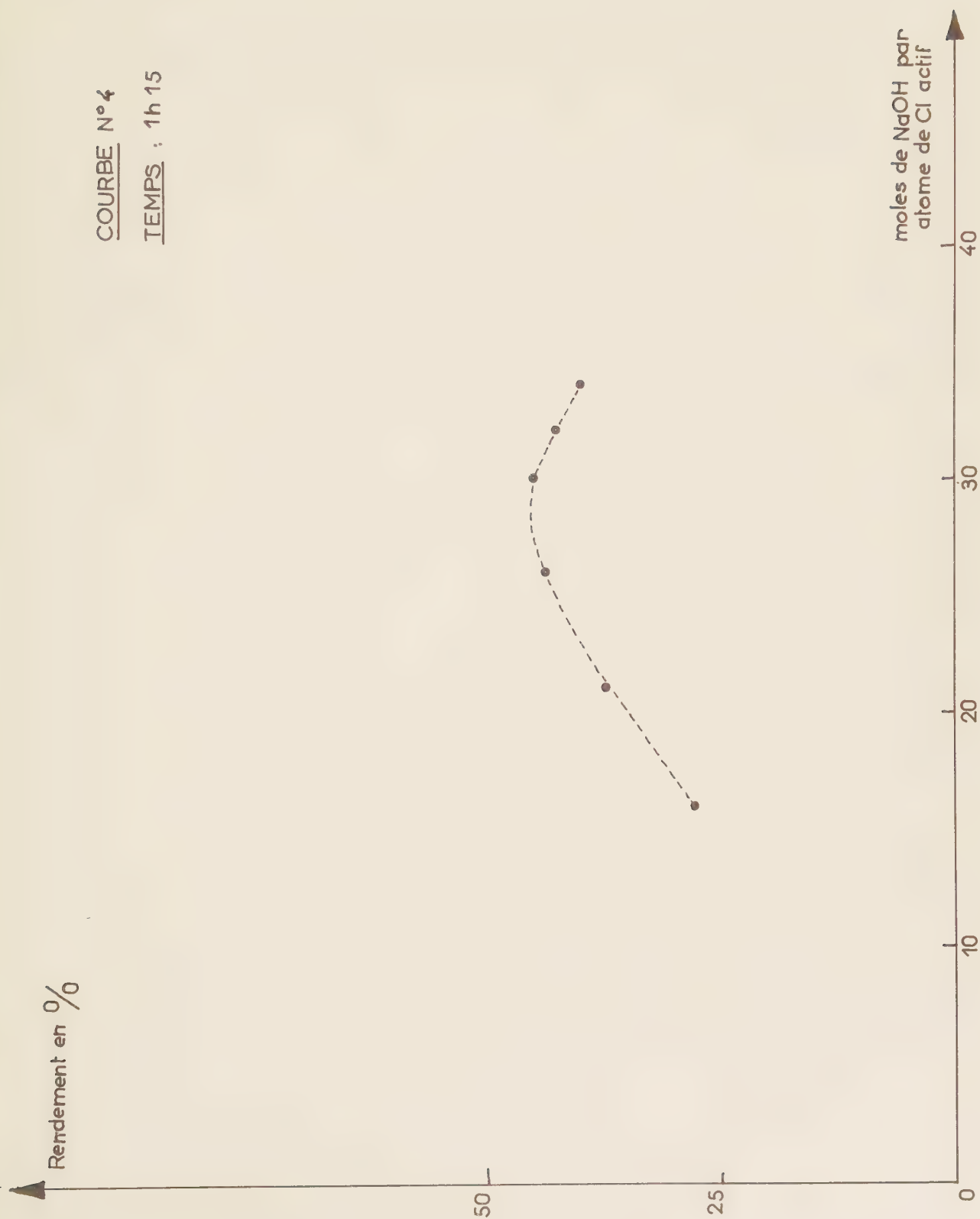
COURBE N° 3

150 moles NH_4OH	par atome de Cl actif
8 moles NaOH	



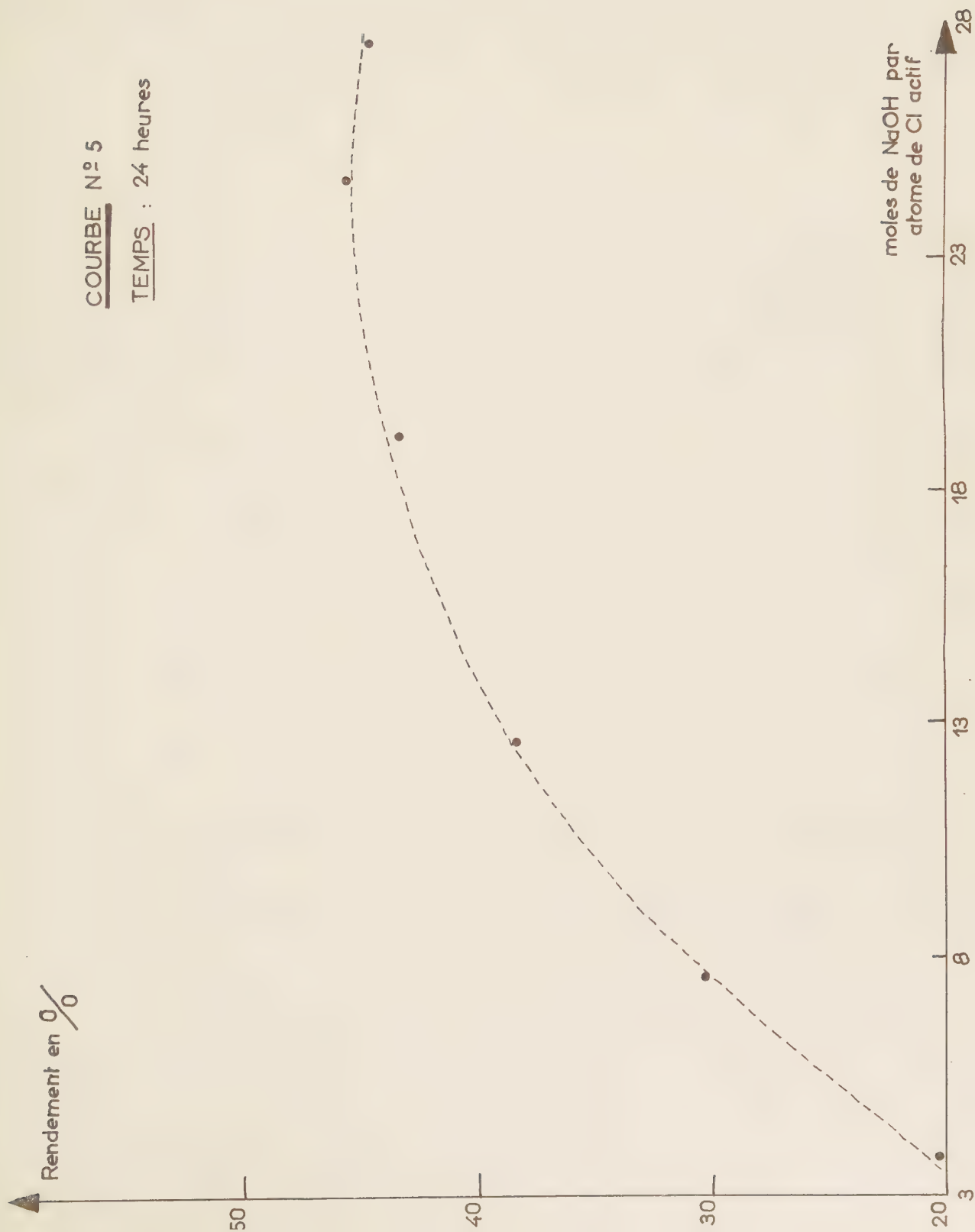
COURBE N° 4

TEMPS : 1h 15



COURBE N° 5

TEMPS : 24 heures

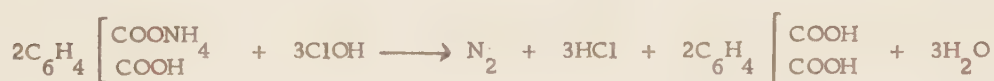
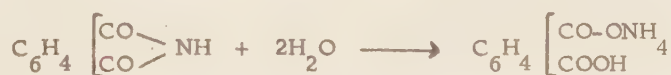


Rendement en %

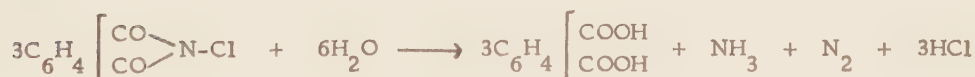
Courbe n° 6, temps : 40 h

8	33,7
10	42
14	51,4
22	53,5
30	49,6
34	49

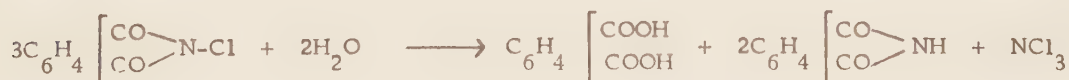
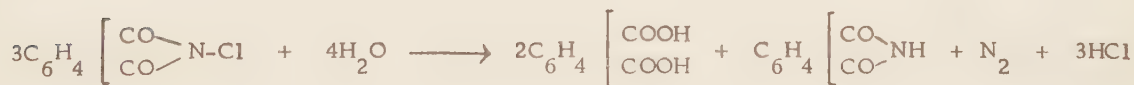
L'existence d'un maximum, pour chacune de ces courbes, indique que, pour un temps de réaction fixé, il est nécessaire d'employer une quantité de soude bien déterminée et élevée, afin d'obtenir un rendement optimum. Il est probable que ces conditions sont nécessaires pour éviter des réactions secondaires dont l'influence est défavorable. En effet, Tcherniack (55) qui a étudié l'hydrolyse du N-chlorophthalimide, a observé la présence de réactions parasites qu'il a schématisées par les équations suivantes :



soit



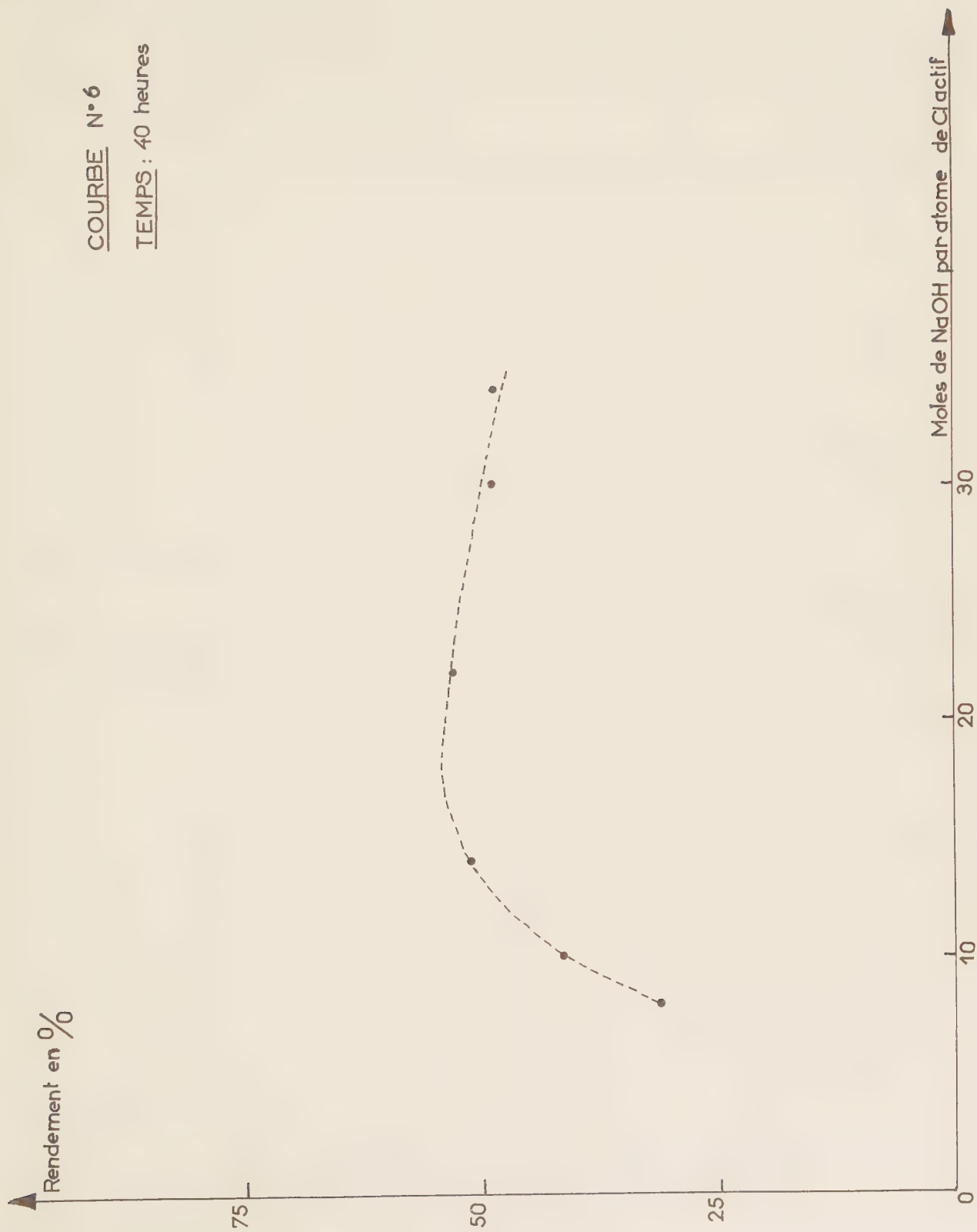
et



Par contre, une quantité trop forte favorise le développement de réactions parasites et diminue de façon notable, la stabilité dans le temps de l'hydrazine.

COURBE N°6

TEMPS : 40 heures



C/ Influence de la teneur en ammoniacque

Les résultats suivants (courbe n° 7), ont été obtenus par l'emploi de quantités d'ammoniacque variables, pour une teneur en soude de 21 moles par atome-gramme de chlore actif, après un temps de réaction de 24 heures, à température ordinaire.

Si on appelle R le nombre de moles d'ammoniacque par atome-gramme de chlore actif :

R	Rendement en %
25	28, 75
50	36, 55
75	41, 36
100	43, 7
125	43, 75

Il se révèle donc avantageux d'utiliser pour les préparations une forte quantité d'ammoniacque.

D/ Influence de la température

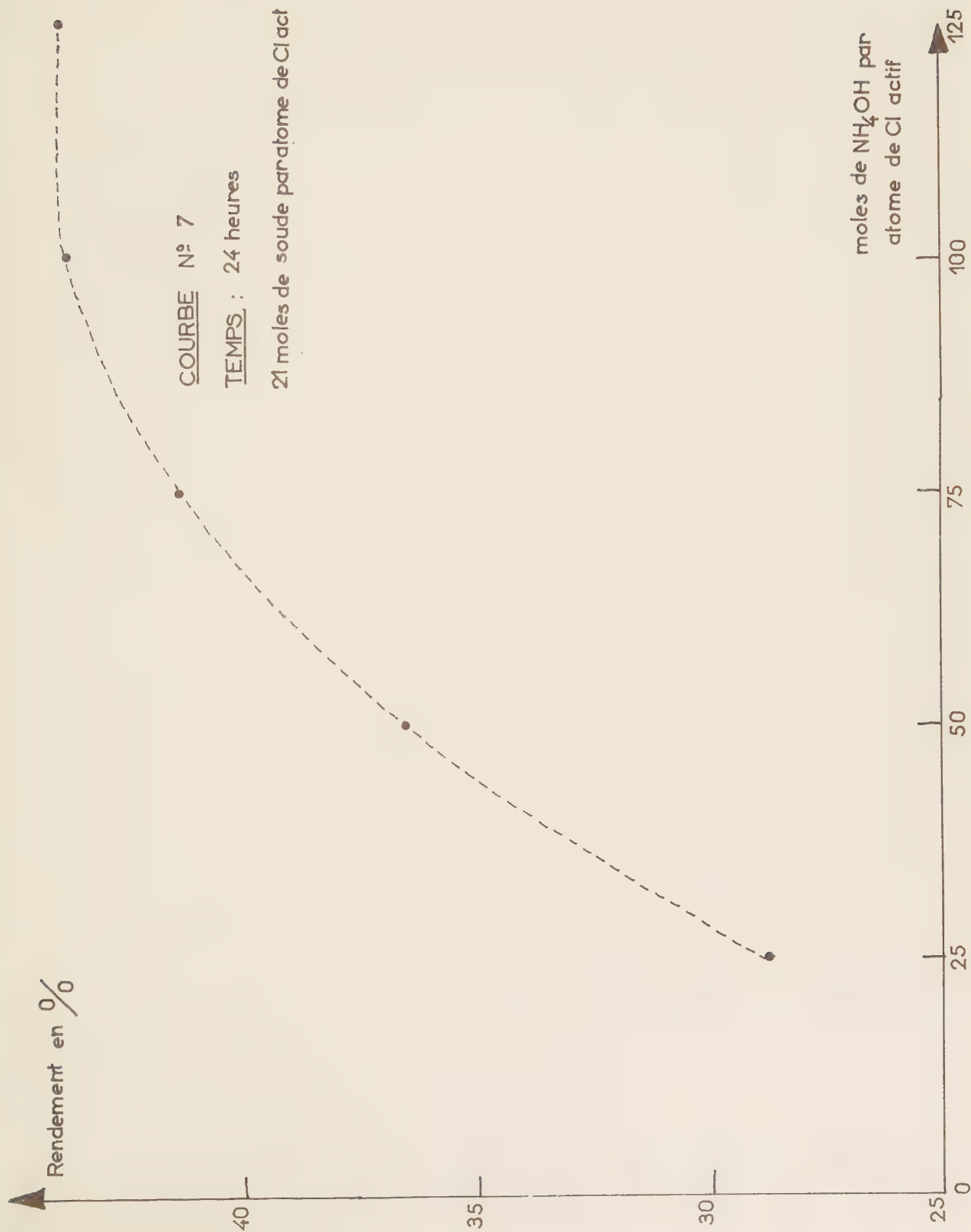
Les résultats suivants (courbe n° 8), obtenus après un temps de réaction de 15 minutes à l'ébullition, montrent qu'il est avantageux de chauffer pour effectuer la préparation. /Le rendement étant plus élevé pour une quantité de soude moindre.

Si R est le nombre de moles de NaOH par atome-gramme de chlore actif :

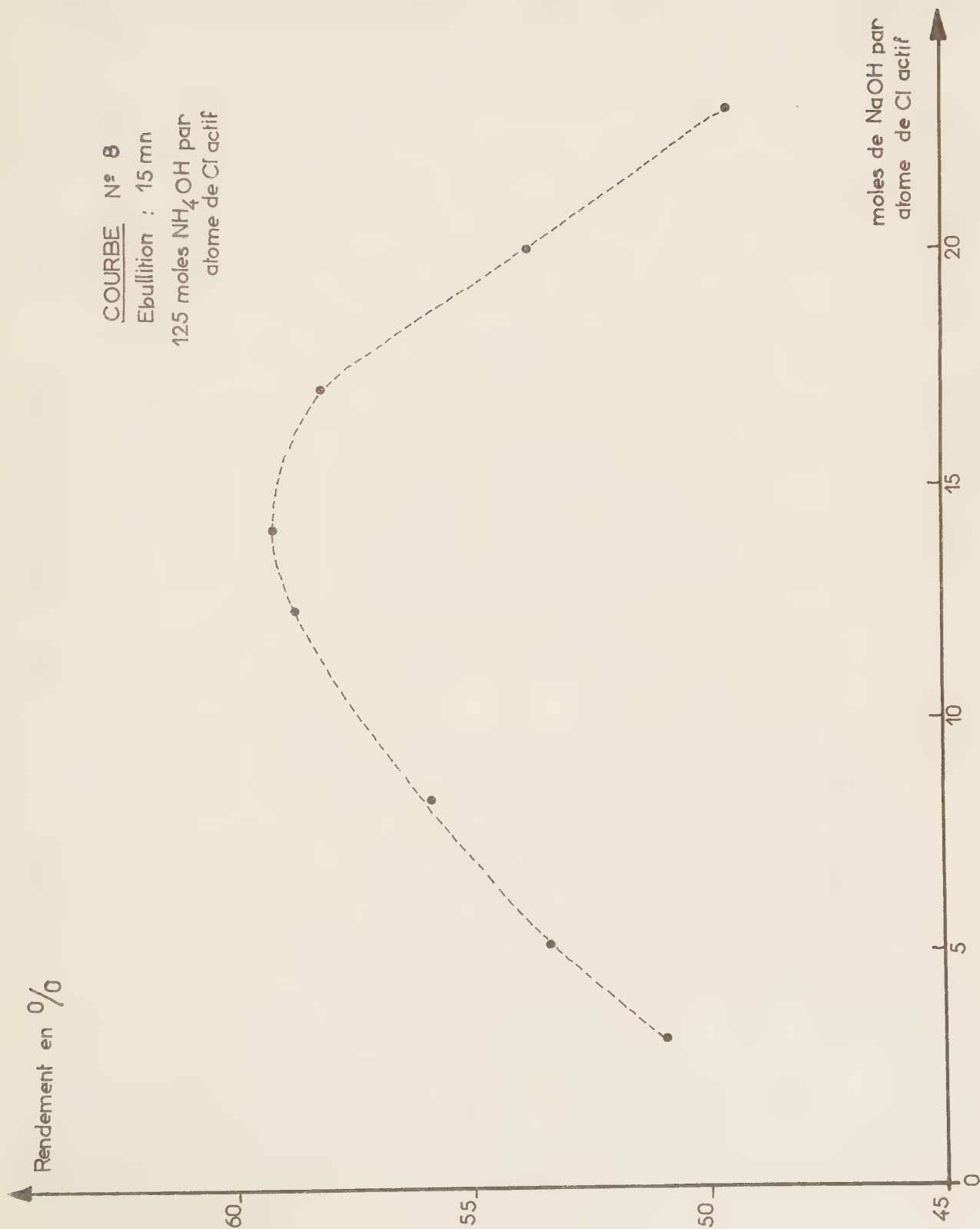
R	Rendement en %
3, 1	50, 9
5, 1	53, 4
8, 2	55, 9
12, 3	58, 8
14	59, 2
17	58, 2
20	53, 8
23	49, 5

Conclusion

Le procédé étudié présente avec le procédé Raschig une similitude certaine, mais il nécessite des réactifs plus élaborés et conduit à des résultats sensiblement inférieurs.



COURBE N° 8
Ebullition : 15 mn
125 moles NH_4OH par
atome de Cl actif



CHAPITRE III

PREPARATION DE L'HYDRAZINE PAR L'INTERMEDIAIRE DE LA BENZALAZINE

Généralités

Il ressort de l'étude du procédé Raschig, que toute méthode permettant de transformer l'hydrazine, dès sa formation, en un composé plus stable, et ne réagissant pas avec la chloramine, doit permettre d'obtenir un rendement acceptable, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un complexant des ions cuivre.

Or la benzalazine, qui se forme très facilement selon l'équation :



est un composé stable, insoluble dans la solution utilisée pour sa préparation, et de plus solide à température ordinaire. Après sa séparation, ce composé peut être hydrolysé très simplement en milieu acide, en fournissant séparément le benzaldéhyde et le sel d'hydrazine avec un excellent rendement (56).

C'est dans le but d'étudier toutes les possibilités de cette méthode, que nous avons repris les expériences effectuées par Tarugi et Vernenco (57) pour préparer des azines à partir d'autres aldéhydes.

Partie expérimentale et résultats

A/ Modes de préparation

Après mesure des volumes nécessaires à température ordinaire, les réactifs étaient refroidis vers 0° C, puis mélangés ; deux méthodes différentes ont été ensuite utilisées pour effectuer la réaction.

a) Le mélange des réactifs était placé dans un flacon de un litre, bouché de façon étanche, puis fixé sur une machine à secousse type Grignard. L'agitation, assez violente, était poursuivie pendant 90 minutes.

b) Après une légère agitation pour homogénéisation, le mélange était abandonné pendant une quinzaine d'heures dans un coin sombre du laboratoire.

Dans les deux cas, la benzalazine, après précipitation, était ensuite séparée et traitée comme pour l'étude des impuretés, bromure et chlorate, sur le rendement.

La première méthode, que nous avons utilisée pour les premiers essais, donne des résultats inférieurs à ceux de la seconde. Il faut remarquer, toutefois, que même pour la seconde méthode, il est très difficile d'obtenir des résultats reproductibles, et que la détermination précise d'une valeur nécessite souvent plusieurs préparations.

B/ Ordre des réactifs

Les réactifs suivants :

- 50 ml d'une solution d'hypochlorite 0,3 N
- 100 ml d'une solution d'ammoniaque 11 N
- 1,6 ml de benzaldéhyde pur

ont été mélangés en ordre différent.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus en ajoutant un réactif (indiqué dans la colonne de gauche) au mélange des deux autres (colonne suivante) rendu homogène par agitation pendant plusieurs minutes.

réactif ajouté	mélange	poids de benzalazine en g	rendement en %
I - hypochlorite	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	1,1	71
	homogénéisé	1,07	68,4
II - benzaldéhyde	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NaClO}$	1,122	71,7
		1,085	70
III - ammoniaque	$\text{NaClO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	1,073	68,7
		1,055	67,5

C'est donc le mode opératoire II qui semble donner les meilleurs résultats. Mais il est important de mélanger les réactifs en une seule fois. En effet, si l'on n'ajoute que la moitié du benzaldéhyde au départ, et le reste après dix minutes, le rendement n'est plus que de 66 % ; après trente minutes il est de 63 %, et après quarante minutes de 52,1 %.

C/ Influence du volume de benzaldéhyde ajouté

L'expérience montre que la quantité stoechiométrique donne les meilleurs résultats. En effet une quantité trop faible conduit à une valeur inférieure pour le rendement, et l'emploi d'une quantité trop forte produit une dissolution de la benzalazine dans le benzaldéhyde en excès, pour former un liquide visqueux, donc très difficile à séparer.

D/ Influence de la teneur en soude (courbe n° 9)

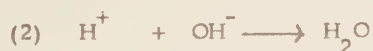
Ces essais ont été effectués par agitation pendant 90 minutes du mélange de 50 ml de solution d'hypochlorite 0,376 N ; 100 ml d'ammoniaque 11 N et 1,9 ml de benzaldéhyde ; et un certain volume de soude 10,5 N

NaOH en ml	poids en g	rendement en %
1	1,114	59,2
3	1,011	55,3
4	0,980	52
5	0,950	50,4
7	0,832	44,8

Il apparait donc clairement que l'influence de la soude sur le rendement en benzalazine est plutôt néfaste. Des essais isolés, effectués en laissant réagir les réactifs pendant 15 heures, ont confirmé ce résultat.

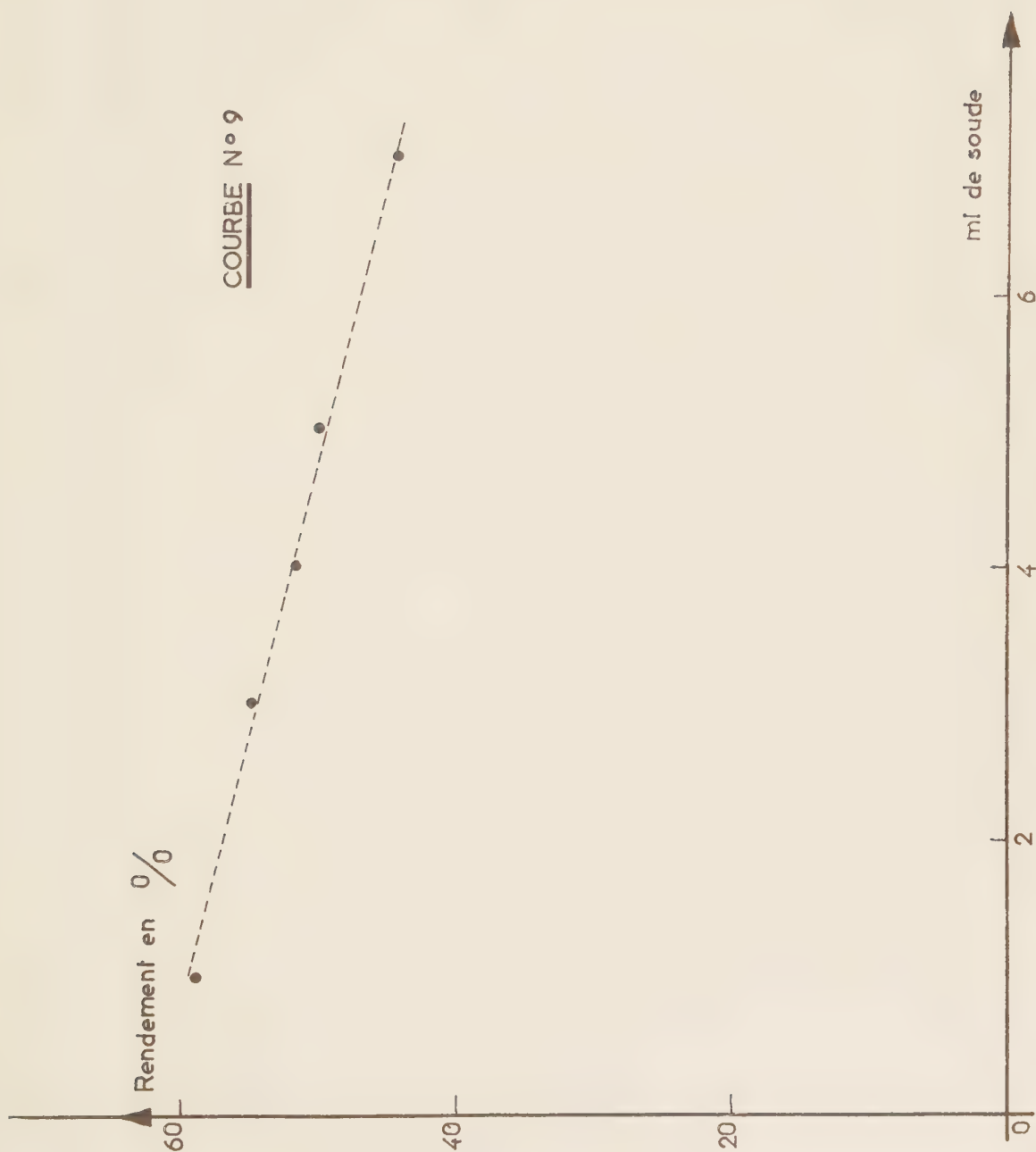
E/ Influence de la teneur en ammoniaque

Nous avons utilisé chacune des deux méthodes pour effectuer la réaction. Afin de connaître, pour chaque préparation, la quantité de soude présente dans le milieu réactionnel, nous avons été amené à doser la soude libre. Nous avons utilisé la méthode de Bionda (58). En traitant la solution d'hypochlorite par de l'acide oxalique titré, en excès, on a simultanément :



Le dosage volumétrique de l'acide oxalique restant, par de la soude titrée, permet de déterminer la quantité utilisée pour les deux réactions précédentes. Comme il est possible de connaître la quantité d'acide oxalique consommée par la réaction (1) par dosage du chlore actif, il est facile de déterminer celle qui a été nécessaire à la réaction (2).

a) avec agitation pendant 90 minutes (courbe n° 10)



A Rendement en %

COURBE N° 10



Courbe (1) hypochlorite 1,776 N/10 , soude libre 0,8 N/10

H_2O en ml	NH_4OH 11 N en ml	$ArCHO$ en ml	hypochlorite en ml	précipité en g	rendement en %
50	50	1,1	50	0,49	53,1
40	60	"	"	0,484	51,5
30	70	"	"	0,475	51,5
20	80	"	"	0,485	52,5
10	90	"	"	0,47	51
0	100	"	"	0,48	52

Courbe (2) hypochlorite 2,80 N/10 , soude libre 1,05 N/10

H_2O en ml	NH_4OH 11N en ml	$ArCHO$ en ml	hypochlorite en ml	précipité en g	rendement en %
50	50	1,6	50	0,67	46,2
30	70	"	"	0,7	48,2
20	80	"	"	0,74	51
10	90	"	"	0,73	50,2
0	100	"	"	0,75	51,65

b) Après un temps de réaction de 15 heures environ courbe (3)

H_2O en ml	NH_4OH 11 N en ml	$ArCHO$ en ml	Hypochlorite 3/10 N soude 0,14 N en ml	poids en g	rendement en %
50	50	1,6	50	0,8123	52
45	55	"	"	0,846	54,1
40	60	"	"	0,870	55,7
35	65	"	"	0,921	59
20	80	"	"	0,9345	60
15	85	"	"	1,0576	67,7
5	95	"	"	1,087	69,5
0	100	"	"	1,157	74,0

L'examen de ces tableaux montre clairement l'intérêt d'utiliser un gros excès d'ammoniaque, ainsi que l'avantage de laisser réagir longtemps, après homogénéisation du mélange.

F/ Influence de la température

Nous avons effectué divers essais dans les conditions suivantes :

NH_4OH 11 N : 100 ml ; ArCHO : 4,8 ml ; hypochlorite : 9,1 N/10
soude libre 0,9 N/10 : 50 ml

Les résultats ont été les suivants :

à 0° C	3,02 3,19	rendement moyen : 65,6 %
à 20° C	3,01 3,05	rendement moyen : 64,1 %
à 57° C		rendement moyen : 52,3 %

mais dans ce dernier cas, le mauvais aspect du précipité indiquait la présence d'impuretés.

G/ Influence de l'addition de NH_4Cl

Il semble être avantageux d'ajouter à la préparation, une certaine quantité de chlorure d'ammonium, afin de neutraliser une partie de la soude libre, comme le montrent les résultats suivants :

NH_4Cl en g	ClO^- 0,48 N OH^- 0,15 N en ml	pois de benzalazine en g	rendement moyen en %
0	50	1,62	65
0	"	1,63	65
0	"	1,62	65
0,2	"	1,774	71
0,3	"	1,82	74
0,3	"	1,86	74

H/ Etude sommaire du mécanisme

La chloramine formée par action de l'hypochlorite de sodium sur l'ammoniaque, réagit, dès sa formation, avec le benzaldéhyde, pour former la benzalchlorimine, selon l'équation :



Cette réaction a été décrite par Hauser (59), et cet auteur, comme Luxmoore (60), a reconnu au composé formé, une certaine stabilité.

Cependant, il ne semble pas que la benzachlorimine réagisse directement pour former un composé de l'hydrazine, mais plutôt, qu'elle s'hydrolyse lentement, comme cela a déjà été reconnu pour de nombreux composés de ce type, et libère de l'acide hypochloreux. L'hydrazine obtenue par action de l'acide hypochloreux sur l'ammoniaque, serait ensuite éliminée sous forme de benzalazine.

En effet, Raschig a montré que l'ion ClO^- donne une coloration rose violacée avec une solution saturée d'aniline. Or on constate avec une préparation de benzalchlorimine que cette coloration rose, qui n'existait pas après le mélange des réactifs, apparaît après quinze minutes environ, et devient de plus en plus intense.

1) Nous avons tenté de généraliser la méthode précédente en vue de la préparation des azines aliphatiques. Les réactifs étaient mélangés dans les mêmes proportions et les mêmes conditions, seule la séparation était différente puisque les premiers termes de la série sont liquides. Pour l'obtention de la butanalazine, par exemple, nous avons traité le mélange (après la fin de la réaction) par du chlorure d'ammonium, à raison de 125 g par litre, pour effectuer un relargage. Cinq extractions à l'éther ont permis, alors, de séparer l'azine. L'éther a été chassé par léger chauffage, et le liquide résiduel a été soumis à la distillation fractionnée. La fraction distillant entre 33°C et 34°C , sous un vide de 0,05 mm de mercure, a fourni l'analyse suivante :

	calculé	trouvé	$n = 1,453$
C	68,57 %	68,38 %	
H	11,43 %	11,53 %	
N	20 %	19,88 %	$d_{25} = 0,829$

Mais le rendement n'est que de 13 % en produit brut, et seulement de 8 % en produit pur.

Nous avons effectué des préparations avec le méthanal, l'éthanal, le propanal, le butanal, le undécénal. Seules la propanalazine et la butanalazine ont été préparées dans un état de pureté suffisant.

Avec les autres azines, il n'était pas possible d'observer une température d'ébullition constante, quelles que soient les précautions prises. Enfin même après plusieurs distillations, le traitement du produit obtenu, par l'acide chlorhydrique, communiquait une coloration brune à la solution, en même temps qu'un dépôt goudronneux se formait sur les parois du récipient. Cependant, après filtration, il était possible de montrer que la solution contenait un peu d'hydrazine. D'autre part, les analyses élémentaires effectuées ne fournissaient pas quel que soit le nombre de distillations, de valeurs correctes.

Conclusions

La méthode utilisant la formation de benzalazine présente une certaine analogie avec le procédé Raschig. Cependant le principe même est différent, puisque aucun complexant n'est utilisé pour l'élimination des impuretés gênantes.

On peut encore remarquer que, bien que les rendements soient très comparables dans les deux cas, la méthode étudiée donne de meilleurs résultats lorsqu'il n'y a pas addition de soude, alors que les conditions requises pour l'ammoniaque et l'hypochlorite sont identiques. Ceci confirme l'explication de Cahn et Powell, selon laquelle, la nécessité d'obtenir et de maintenir un pH élevé au cours de la synthèse de Raschig tiendrait aux conditions de formation et de stabilité du complexe cuivre-gélatine .

Cependant, l'utilisation du même mode opératoire pour l'obtention d'azines aliphatiques, ne donne pas de bons résultats, et ne présente aucun intérêt pour la préparation de l'hydrazine.

CHAPITRE IV

ELECTROLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE

Introduction

Toutes les méthodes usuelles de préparation de l'hydrazine utilisent soit l'ammoniaque, soit des composés obtenus à partir de l'ammoniac. Aussi, il nous a paru intéressant de voir si l'oxydation directe de l'ammoniac liquéfié n'était pas possible. La plupart des oxydants courants ayant déjà été essayés, d'autres n'ayant pas d'action sensible, nous avons été amenés à utiliser l'oxydation anodique.

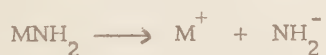
Généralités

L'ammoniac liquide dissocié suivant l'équilibre :



conduit très faiblement le courant électrique, mais sa résistance spécifique est élevée (61), et même en utilisant une tension importante, la quantité de courant que l'on peut faire circuler est faible. La polarisation des électrodes, par passage d'un courant continu, diminue encore l'importance du phénomène. Aussi l'expérience, avec l'ammoniac pur ne conduit à aucun résultat intéressant.

Par contre, les amidures alcalins, ou alcalino-terreux, solubles dans l'ammoniac liquide, s'ionisent dans ce solvant selon l'équation :



et leurs solutions conduisent le courant électrique. En électrolysant une telle solution, il est vraisemblable d'admettre, la formation de radicaux NH_2 à l'anode. Or les radicaux NH_2 sont susceptibles de donner naissance à l'hydrazine. En effet, Schwartz et Giese (62) ont obtenu ce composé en faisant réagir du monoxyde d'azote NO avec de l'amidure de potassium en solution dans l'ammoniac liquéfié.

L'équation réactionnelle est la suivante :



Nous avons donc cherché si l'électrolyse d'un amidure alcalin pouvait conduire aussi à la formation d'hydrazine. L'électrolyse d'amidures alcalins fondus n'étant pas utilisable (63), nous avons effectué nos essais en solution dans l'ammoniac liquéfié. L'utilisation d'une cathode en platine, qui catalyse la décomposition du métal-ammonium formé par électrolyse, pour redonner de l'amidure, permettait d'obtenir, pour ce composé, une concentration globale constante pendant toute la durée de l'opération.

Dispositif expérimental

A/ Cellules

Nous avons préparé principalement pour la manipulation deux types de cellules qui étaient remplies avec une solution de métal-ammonium très pur, puis placées dans un cryostat. Cette solution était obtenue dans un appareil étanche, par condensation sur une certaine quantité de métal très pur (alcalins conservés en ampoule, calcium décapé mécaniquement au moment de l'emploi), d'ammoniac gazeux purifié par plusieurs distillations et traitements successifs dans un appareil mis au point au laboratoire.

Les premières solutions d'amidures métalliques étaient préparées par catalyse de la décomposition du métal-ammonium par Fe_2O_3 . Par la suite nous avons formé l'amidure par passage d'un courant continu sous tension élevée (environ 100 V) dans la solution, dont l'effet était d'élever la température, et de favoriser le contact métal-ammonium avec le platine.

Le platine a été utilisé pour la construction de la cathode, soit en plaque, dans le cas du type de cellules I, soit en fil, pour le type de cellule II. Les différentes anodes essayées étaient en cuivre, aluminium, étain, plomb, plomb amalgamé, fer. Nous avons même utilisé le graphite, quoique la conductivité de ce matériau soit médiocre à basse température. La distance des électrodes, de l'ordre de 2 cm dans le cas des cellules à plaques, variait de quelques millimètres à quelques centimètres dans le cas des cellules à électrodes cylindriques concentriques.

Au moment de l'arrêt de l'électrolyse, l'amidure était détruit par addition de chlorure d'ammonium en excès et l'ammoniac était évaporé lentement sous pression ordinaire, l'hydrazine était ensuite recherchée à l'aide de réactions colorées, dans la solution aqueuse du résidu.

B/ Générateur

Les tensions continues (10 à 100 V) ont été obtenues par redressement, à l'aide de plusieurs éléments oxymétal en série, du courant alternatif fourni par un autotransformateur réglable.

C/ Thermostat

Pour les besoins de la manipulation, nous avons dû construire un thermostat, permettant de maintenir constante, à un dixième de degré près, la température (de l'ordre de -50°C) d'un bain thermostatique contenu dans un vase de Dewar de dix litres. Les frigories sont produites par un mélange de carboglace et d'alcool.

L'appareil comprend trois parties indépendantes :

- 1) Le système de régulation et de mesure des températures.
- 2) Le système d'agitation nécessaire pour l'obtention d'une température constante dans tout le volume du bain thermostatique.
- 3) Le système de circulation du liquide froid permettant le fonctionnement continu de l'appareil.

1) Le système de régulation et de mesure de la température . (Fig. 3)

Ce système doit être simple et robuste, et doit permettre le choix d'une température dans un domaine suffisamment étendu. Nous avons utilisé un système dérivant de celui décrit par Barret (64) qui utilise le principe du pont de mesure des forces électromotrices par la méthode d'opposition, un thermocouple étant branché à la place de la force électromotrice à mesurer. Lorsque la température du bain s'élève, la force électromotrice du couple diminue, le pont est déséquilibré et le miroir M du galvanomètre G tourne. Ceci provoque l'éclairement d'une cellule photorésistante C. La cellule éclairée laisse passer un courant dans son circuit et permet l'enclenchement d'un relai R_1 . Afin d'éviter une détérioration trop rapide des contacts, le relai R_1 ne commande pas directement la mise en route de la pompe de circulation du liquide froid, mais un second relai R_2 , qui effectue cette opération. Lorsque la température revient à la valeur fixée, le miroir du galvanomètre reprend sa position initiale, la cellule photo-résistante n'est plus éclairée, et les relais se déclenchent (Fig. 4) Afin d'éviter l'emploi d'un inverseur, nous avons utilisé deux thermocouples séparés pour la mesure de la température et pour la régulation.

Ce système permet l'obtention de températures différentes par l'utilisation de valeurs de R différentes. Nous avons utilisé pour mesurer les températures un thermocouple fer-constantan de sensibilité $40\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ environ, étalonné à l'aide de points fixes internationaux. Ce couple a été relié aux bornes d'un millivoltmètre à plusieurs sensibilités, de résistance interne 1423 Ohms, les soudures froides étant maintenues à la température de 0°C par de la glace fondante.

2) Le système d'agitation

Le système employé est classique (figure 5). Il est à noter que les courroies de transmission en cuir ont une bonne tenue dans l'alcool, et que l'emploi de coupe-palettes améliore beaucoup l'agitation. En vue de l'agitation éventuelle du contenu d'un ballon placé dans le thermostat, un petit aimant a été vissé à la partie supérieure des palettes.

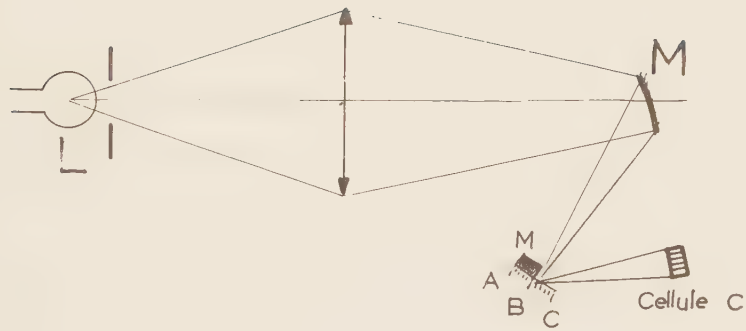
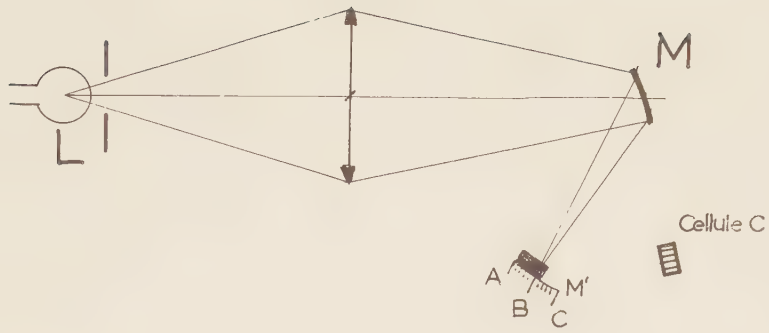


Fig. 4

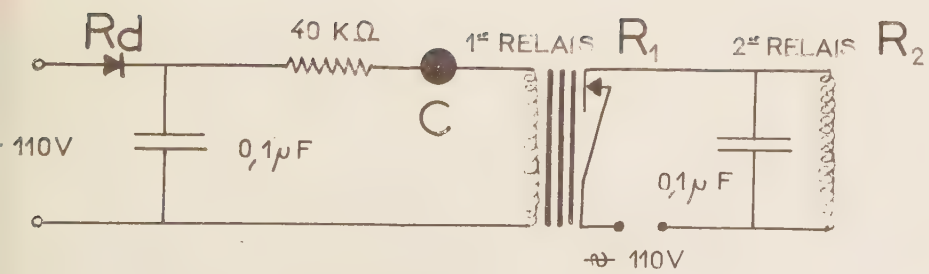
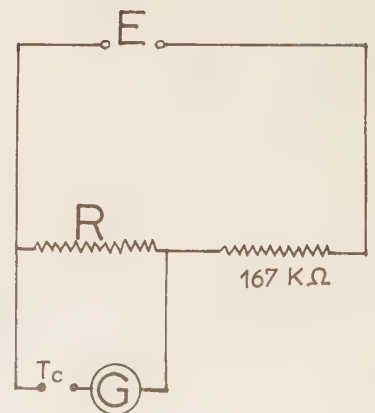


Fig. 3



3) Le système de circulation du liquide froid. (fig. n° 5)

La source de froid est constituée par un mélange de carboglace et d'alcool. Le liquide thermostatique se réchauffe en surface au contact de l'air et par conduction par les parois. Il est donc aspiré en surface par une pompe et circule dans un serpentín d'aluminium immergé dans la source froide. A la sortie du serpentín, il est renvoyé à la température de -72°C dans le Dewar, au niveau des palettes de l'agitateur A.

Le choix de la pompe a été délicat, car les pompes à membranes, généralement utilisées au voisinage de la température ordinaire, ne conviennent pas aux basses températures. Nous avons employé une pompe centrifuge puissante car l'alcool devient visqueux à basse température, et le serpentín introduit une perte de charge importante.

La température ambiante étant voisine de 20°C , l'appareil doit fonctionner un certain temps pour atteindre la température fixée (courbe 11)

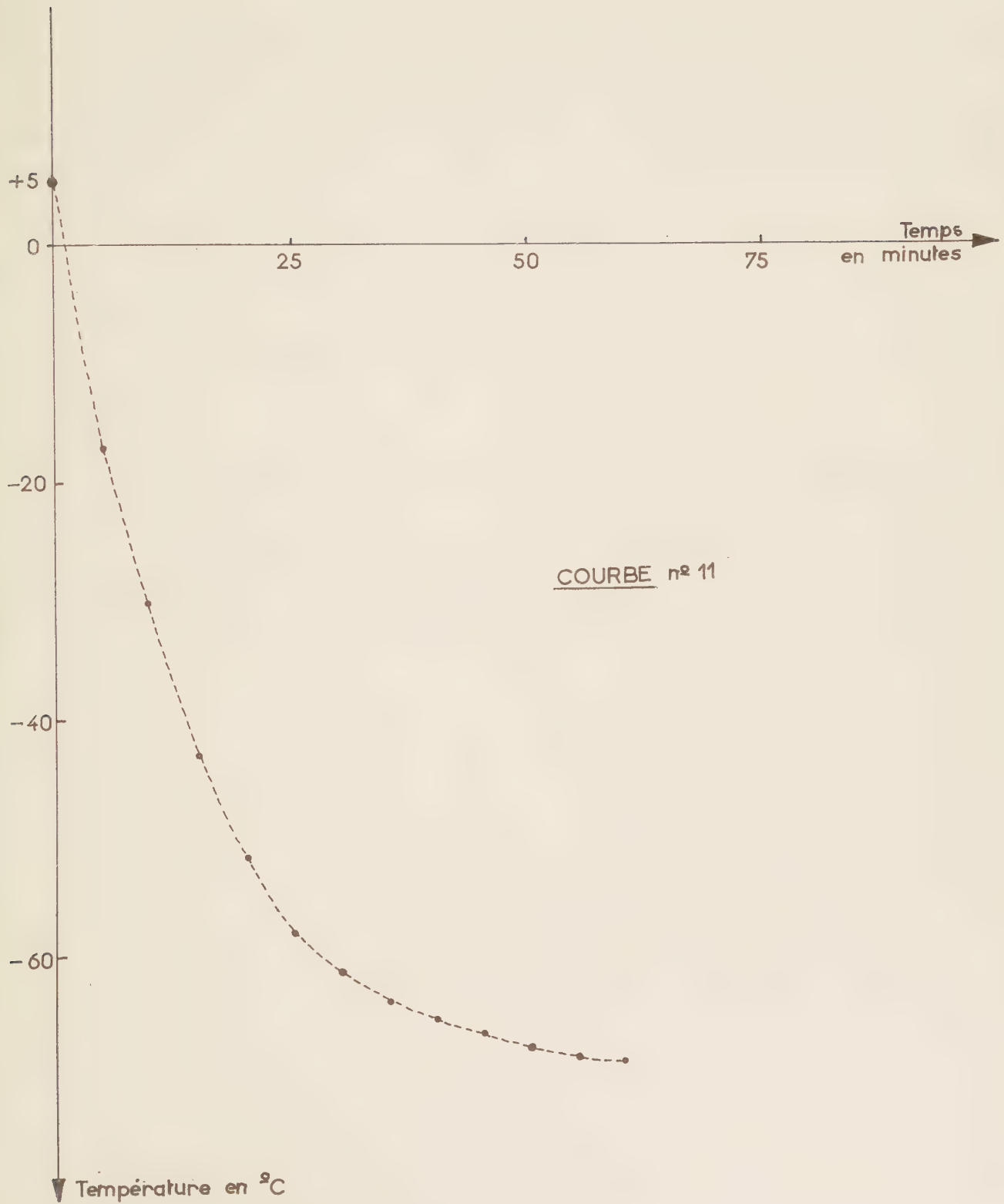
20 mn					
40 mn	"	"	"	"	-60°C
60 mn	"	"	"	"	-67°C
70 mn	"	"	"	"	-69°C

Toutefois pour que la température de -69°C soit atteinte et maintenue, la pompe doit fonctionner sans arrêt et s'échauffe.

Du fait d'une légère inertie, la mise en route du système de refroidissement s'effectue alors que la température est un peu plus élevée que celle fixée, et l'addition du liquide froid se prolonge un peu après que cette température soit atteinte. La température du bain thermostatique n'est donc pas rigoureusement constante, mais oscille, avec une très faible amplitude, autour de la valeur fixée, ainsi que le montre les chiffres suivants :

T maximum en $^{\circ}\text{C}$	T minimum en $^{\circ}\text{C}$	T moyenne en $^{\circ}\text{C}$	Durée de circulation du liquide froid
$-62^{\circ}4$	$-62^{\circ}3$	$-62^{\circ}35$	20 s / 4 mn
$-48^{\circ}25$	$-48^{\circ}1$	$-48^{\circ}15$	7 s / 6 mn
$-34^{\circ}6$	$-34^{\circ}4$	$-34^{\circ}5$	5 s / 6 mn

On remarque que lorsque la température s'élève, la précision diminue. En effet, plus l'écart entre la température choisie et celle de la source froide augmente, plus l'influence de l'inertie du système d'arrivée du liquide froid est importante.



Résultat

Toutes les expériences effectuées avec des amidures alcalins n'ont pas donné de résultat, quoique les quantités théoriques d'hydrazine éventuellement formée, calculées à partir de la loi de Faraday et compte tenu de l'hypothèse de départ, aient été choisies de l'ordre du gramme. Par contre, certains essais d'électrolyse d'une solution diluée d'amidure de calcium, avec une cellule du type II à cathode de platine et anode d'aluminium, pour une température de -34°C et une tension d'environ 20 Volts, nous avons pu déceler la formation de traces d'hydrazine, mais en quantité beaucoup trop faible pour permettre un dosage précis.

On peut envisager deux explications à ce résultat :

1) Influence de l'anode.

Il est probable que les métaux employés pour l'anode ne catalysent pas la recombinaison de deux radicaux NH_2 pour donner l'hydrazine.

2) Influence du soluté.

L'hydrazine éventuellement formée diffuse dans la solution et réagit avec l'amidure pour donner un composé métallique instable (65).

Ceci explique qu'une méthode semblable exposée par Haller (66) qui s'est efforcé d'éliminer l'influence du soluté, n'ait pas eu de développement important.

Nous n'avons pas tenté d'électrolyse d'amidure dans d'autre solvant que l'ammoniac liquéfié.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons d'abord étudié le procédé Raschig. Nous avons précisé les conditions de formation de la chloramine et utilisé une nouvelle méthode de préparation. La réduction des sels cuivriques par l'hydrazine, dans les conditions de la synthèse, pour former des sels cuivreux, a été étudiée par deux méthodes différentes, et conduisant à des résultats identiques. Il a été vérifié que les sels cuivreux obtenus sont très réducteurs, et redonnent instantanément les sels cuivriques, lorsqu'ils sont en présence d'un oxydant tel que la chloramine.

L'étude à l'aide de nombreux essais, de l'influence d'un bromure ou d'un chlorate alcalin, a indiqué que la synthèse n'était pas affectée par la présence de ces composés.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer l'hydrazine à partir du N-chlorophthalimide, en milieu alcalin, à température ordinaire et à l'ébullition, mais que cette méthode, assez voisine du procédé Raschig, n'en présentait pas tous les avantages.

Une étude systématique de la préparation directe, sans complexant, de la benzalazine, nous a montré que ce composé pouvait être préparé à température ordinaire, avec un bon rendement et dans un état de pureté satisfaisant. Ce résultat est intéressant car il est possible d'obtenir très facilement les sels d'hydrazine, par hydrolyse des aldazines en milieu acide.

Nous avons tenté, sans succès, de généraliser cette méthode aux amines aliphatiques, car les rendements sont bas. La présence de quantités importantes d'impuretés, difficiles à séparer par une méthode simple, ne permet que des rendements infimes en produit pur.

Nous avons vérifié que l'électrolyse d'un amidure alcalin en solution dans l'ammoniac liquéfié, à basse température ne conduisait pas à la formation d'hydrazine. Un cryostat utilisé pour mener à bien cette étude a été décrit.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) -- GILBERT, CORRUCINI, HUGUES. J. Am Chem Soc 61-2639-1939
- (2) - F. SOMMER, O.F. SCHULTZ; M. NASSAU. Z anorg Chem 147-1925-155
- (3) - RIU, SCHERBER. J. Am Chem Soc 77-291-3-1955
- (4) - Th. CURTINS. Ber. 20-1887-1632
- (5) - LOBRY DE BRUYN. Rec trav chim 13-433-1894
- (6) - P. SCHESTAKOW. Z. ANGEW Chem 16-1903-1061
- (7) - J. THIELE. Lieb. Ann. 273-1893-160
- (8) - RASCHIG, Z. Angew Chem 19-1748-2083-1906
Chem Ztg 31-926-1907
- (9) - G. SCHWARZENBACH. Helv Chim Acta. 19-178-1936
- (10) - E. GIESBRECHT.
- (11) - H. HULICH, H. PEISKER, L.F. ANDRIETH. Ber. 68B-1677-82-1935
- (12) - L.F. ANDRIETH, P. MOHR, Ind. Eng. Chem. 43-1774-1951
- (13) - ADOLPH, G. PARTS. Ann. Univ. Ankara 2-217-23-1948
- (14) - RUSSELL, M. MANTELL, O.J. PLESCIA, R.S. PRATT. US-2-753-300
July 3-1956
- (15) - HODGKINSON et TRENCH. Chem News. 66-223-1892
- (16) - MANTELL et PASSINE. U.S.P. 2697 026 - Febr. 21-1951
- (17) - H.E. GUNNING, C. MAC DONALD. US. 2-736-694 Febr. 28-1956
- (18) - P. HARTECK, S. DOUDES. US. 2-928-780 Mar. 15-1960
- (19) - L. KOLDITZ, U. PROESCH, Z. phys chem. 218-108-140-1961
- (20) - M. BODENSTEIN. Z. phys chem 139-397-415-1928
Ber. 23-2345
- (21) - M. MOLLER. Kgl Danske Selsbad. Math. fys. Medd. 12-16-61-1934
- (22) - CHAPIN. J. Am Chem Soc. 51-2112-1929
- (23) - J. JANDER. Zeit anorg. u ; allg. chem 280-264-75-1955
- (24) - H. SISLER, NETH, DRAGO, YANEY. J. Am Chem Soc 76-3906-9-1954
- (25) - Inorg. Syntheses. Vol I page ;: 59
- (26) - L.F. ANDRIETH, R.A. ROWE. J. Am Chem Soc 77-4726-1935

- (27) - F. RASCHIG. Ber. 40-4586-1907
- (28) - E. MAC COY. J. Am Chem Soc 76-1447-8-1954
- (29) - MARCKWALD, WILDE. Ber. 56-1319-1923
- (30) - Berg. Ann de Phys et de Chim 7 - 308-20-1894
17 - 3-297-1894
- (31) - L.F. ANDRIETH, E. COLTON, M.M. JONES. J. Am Chem Soc 76-1428-1954
- (32) - WANNAGAT, KOHNEN. Angew Chem 69-793-1957
- (33) - CROSS, BEVAN, BACON. J. Chem Soc. 1910-97-2404
- (34) - R.A. JOYNER. J. Chem Soc. 123-1114-1923
- (35) - R.W. SAUFTNER, M.M. JONES, L.F. ANDRIETH. Ind. Eng Chem 47-1203-6-1955
- (36) - PFEIFFER et HAUSDIMONS. Ber 80-127-1947
- (37) - JONES; ANDRIETH, COLTON. J. Am Chem Soc 77-2701-1955
- (38) - J.W. CAHN, R.E. POWELL. J. Am Chem Soc 76-2565-1954
- (39) - Inorg Syntheses Vol I page : 62
- (40) - A. JOB et J. CLARENS. J. Pharm. Chim 30- II-10-1909
- (41) - L. FARKAS, M. LEWIN, R. BLOCH. J. Am Chem Soc 71-1988-1949
- (42) - N. SHAPIRO. Ber. 66B-1103-7-1933
- (43) - R. SALVADORI. Gazz. Chim Ital. 37 -(2)-32-40-1907
- (44) - P. JANNASH. Ber 31-2377-2394-1898
- (45) - A. PURGOTTI Gazz Chim Ital. 26-II-559-1896
- (46) - GIRARD et DE SAPORTA. Bull. Soc Chim 1904-31-905
- (47) - E. EBLER. Z. anorg Chem 1905-47-371
- (48) - BREDT et HOF. Ber 33-24-1900
- (49) - PASCAL. T III page 301
- (50) - PESEZ et PETIT. Bull. Soc Chim 122-1947
- (51) - Th. CURTINS et R. JAY. J. Prakt Chem 2-39-44-1889
- (52) - D. RADULESCU et V. GEOGESCU. Bull Soc Chim 4-37-881-1925
- (53) - G. ANDREWS. J. Am Chem Soc 25-756-1903
- (54) - G.S JAMIESON. Am J. Sci. 4-33-352-1912
- (55) - TCHERNIACK. Ber 34-4210-1901
- (56) - INORG Syntheses Vol I page : 93
- (57) - TARUGI et VERNENCO. C. A. 6-2912-1912

- (58) - BIONDA, *Chimica e Ind.* 1949-316-318
- (59) - HAUSER, J. *Am Chem Soc* 1930-526-1108
- (60) - LUXMOORE, J. *Am Chem Soc* 69-191-1896
- (61) - CHARRET et J. CUEILLERON, *Bull soc Chim* 23-798-1956
- (62) - SCHARWZ et GIESE, *Ber* 67-1108-1934
- (63) - CA, 13-1043 (3)
- (64) - P. BARRET, *Bull. Soc Chim* 24-483-1957
- (65) - T.W.B. WELSCH, *J. Am Chem Soc* 37-497-508-1915
- (66) - J.F. HALLER, U.S.P. 2841-543- july 1-1958

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Obtention, stabilisation et mesure des températures
comprises entre 4° K et 300° K.

Vu

Les membres du Jury :

R. PARIS

J. CUEILLERON

F. GAUME

Vu et approuvé :

le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 22 mars 1963

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS

TABLE DES MATIERES

GENERALITES	1
CHAPITRE I	
- Etude du procédé de Raschig	4
- Partie expérimentale	8
CHAPITRE II	
- Préparation de l'hydrazine à partir du N-Chlorophtalimide	20
CHAPITRE III	
- Préparation de l'hydrazine par l'intermédiaire de la benzalazine	35
CHAPITRE IV	
- Electrolyse de l'ammoniac liquide	44
CONCLUSION	52
BIBLIOGRAPHIE	53

